

Spektroskopie an Heliumhydrid
und am
dreiatomigen Wasserstoffmolekül

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Wolfgang Ketterle
aus Heidelberg

München, den 29. Januar 1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555221_0002

Spektroskopie an Heliumhydrid
und am
dreiatomigen Wasserstoffmolekül

DISSERTATION
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Wolfgang Ketterle
aus Heidelberg

München, den 29. Januar 1986

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther
2. Gutachter: Prof. Dr. H.W. Schrötter
Tag der mündlichen Prüfung: 16.5.1986

Zusammenfassung

Bei vielen physikalischen und chemischen Prozessen treten kurzlebige Moleküle als Zwischenprodukte auf. Die Spektroskopie solcher Moleküle ist dadurch erschwert, daß sie in der Regel nicht isoliert beobachtet werden können, sondern nur gemeinsam mit den Molekülen, aus denen sie sich bilden. In der vorliegenden Arbeit wird die Weiterentwicklung einer Methode zur selektiven Erzeugung von Molekülen beschrieben. Durch Neutralisation eines massenselektierten Ionenstrahls wurde ein Strahl der gewünschten neutralen Moleküle erzeugt. Ihre Spektren konnten fast ungestört von Emission anderer Moleküle beobachtet werden.

Mit dieser Methode wurden zwei der elementarsten Moleküle untersucht, und zwar Heliumhydrid und das dreiatomige Wasserstoffmolekül. Beide haben einen repulsiven Grundzustand und gebundene angeregte Zustände. Von Heliumhydrid wurden die ersten diskreten Spektren entdeckt. Fünf elektronische Übergänge mit aufgelöster Rotationsstruktur wurden beobachtet. Sie überdecken fast den gesamten sichtbaren Spektralbereich. Die Identifikation und Deutung der Spektren wurde dadurch erleichtert, daß diese Banden bei den vier untersuchten Isotopenmischungen charakteristische Unterschiede zeigen.

Die Banden bei $8000 \text{ \AA}$ konnten bereits vollständig gedeutet werden. Sie wurden dem Übergang zwischen den beiden niedrigsten gebundenen Σ -Zuständen zugeordnet. Für die Heliumdeuteride ^3HeD und ^4HeD wurden mehrere Vibrationsübergänge dieses elektronischen Übergangs beobachtet und analysiert. Fehlende Linien, Bandenabbrüche und Linienverbreiterungen beruhen auf Prädissoziation im oberen und unteren Zustand.

Das dreiatomige Wasserstoffmolekül wurde ebenfalls in vier Isotopenmischungen studiert. Mehrere neue Banden konnten beobachtet werden. Die charakteristische Emission bei $5600 \text{ \AA}$ und $7100 \text{ \AA}$, die zur Entdeckung von H_3 und D_3 geführt hatte, wurde auch bei H_2D gefunden. Mehrere schwache Banden von D_3 und D_2H wurden Übergängen zwischen elektronischen Zuständen mit Schwingungsanregung zugeordnet.

Beobachtet man die Abnahme der Emission entlang des Molekularstrahls, kann man daraus die Lebensdauer für den emittierenden Zustand bestimmen. Mit dieser Methode wurden die ersten Lebensdaueremessungen an dreiatomigen Wasserstoffmolekülen durchgeführt.

Für die verschiedenen Isotopenmischungen ergaben sich charakteristische Unterschiede. Während beim D_3 die Lebensdauern des $3p^2E'$ -Zustands und der $3d$ -Zustände relativ gut mit den theoretischen Strahlungslebensdauern übereinstimmen, sind die Lebensdauern der entsprechenden Zustände der anderen Isotopenmischungen umso kürzer, je leichter das Molekül ist. Strahlungslose Übergänge, die mit abnehmender Masse des Moleküls immer stärker werden, sind für diese Lebensdauerverkürzung verantwortlich.

Der ungestörte $3p^2A''_2$ -Zustand von D_3 und H_3 und der entsprechende $3p^2B_1$ -Zustand von D_2H und H_2D haben alle ungefähr dieselbe Lebensdauer. Aufgrund ro-vibronischer Kopplung verkürzen sich die Lebensdauern für die Zustände mit Rotation, und zwar umso stärker, je leichter das Molekül ist.

Außerdem wurden in dieser Arbeit erstmals diskrete Spektren von NeH beobachtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Aufbau	
2.1 Überblick	3
2.2 Gesamtaufbau (*)	5
2.3 Ionenquelle (*)	7
2.4 Ladungsaustauschzelle (*)	10
2.5 Faraday-Becher (*)	13
2.6 Optisches Abbildungssystem (*)	14
3. Untersuchungen an Helium- und Neonhydrid	
3.1 Einführung	18
3.2 Erzeugung der Edelgashydrid-Ionen (*)	21
3.3 Überblick über die Banden von Heliumhydrid	25
3.4 Die HeH-Banden zwischen 6500 Å und 9000 Å	
3.4.1 Rotationsanalyse der (0-0)-Banden ..	29
3.4.2 Isotopenrelationen und elektronische	
Zuordnungen	40
3.4.3 Schwingungsstruktur des elektroni-	
schen (C-A)-Übergangs	43
3.4.4 Prädissoziation	55
3.5 Die übrigen Banden von HeH	
3.5.1 Die Bande bei 6000 Å	58
3.5.2 Die Bande bei 5300 Å	60
3.5.3 Die Bande bei 4600 Å	62
3.5.4 Die Bande bei 4100 Å	62
3.5.5 Kontinuierliche Bande unter 5000 Å .	64
3.6 Spektren von NeH	64
4. Untersuchungen an dreiatomigen Wasserstoff-	
molekülen	
4.1 Einführung	68
4.2 Geschichte und Relevanz der dreiatomigen	
Wasserstoffmoleküle (*)	
4.2.1 Untersuchungen des Grundzustands	
von H ₃	70
4.2.2 Theoretische Arbeiten über angeregte	
H ₃ -Zustände	72
4.2.3 Nachweis von H ₃ durch Massenspek-	
trometrie und Fragmentanalyse	73
4.2.4 Die astrophysikalische Bedeutung	
von H ₃	74
4.3 Emissionsspektren von H ₃ und D ₃ in einer	
Gasentladung	
4.3.1 Beobachtete Spektren und elektro-	
nische Zuordnungen	75
4.3.2 Rotationsstruktur der Banden	82
4.4 Erzeugung der dreiatomigen Wasser-	
stoffionen (*)	84
4.5 Überblick über die beobachteten Spektren .	89

4.6	(0-0)-Banden von D_3 , D_2H , H_2D und H_3	
4.6.1	Die Banden bei 5600 Å	94
4.6.2	Die Banden bei 7100 Å	96
4.6.3	Weitere (0-0)-Banden	102
4.7	Schwingungsstruktur elektronischer Übergänge	
4.7.1	Vibrationsübergänge des elektronischen ($3p^2E'-2s^2A_1'$)-Übergangs von D_3	104
4.7.2	Vibrationsübergänge des elektronischen ($3p^2A_2''-2s^2A_1'$)-Übergangs von D_3	110
4.7.3	Schwingungsstruktur elektronischer Übergänge in D_2H	113
4.8	Lebensdauermessungen an D_3 , D_2H , H_2D und H_3	
4.8.1	Methode	115
4.8.2	Abschätzung der Genauigkeit (*)	116
4.8.3	Lebensdauermessungen in der 7100 Å-Bande	122
4.8.4	Lebensdauermessungen in der 5600 Å-Bande	123
4.8.5	Lebensdauermessungen in der 5800 Å-Bande	129
4.8.6	Lebensdauermessungen in der 6025 Å-Bande	130
4.8.7	Bestätigung von Zuordnungen durch Lebensdauermessungen (*)	131
4.9	Der Ladungsaustauschprozeß zur Bildung von D_3 (*)	
4.9.1	Das Massey-Kriterium	131
4.9.2	Bestimmung von Wirkungsquerschnitten	133
4.9.3	Laser-induzierter Ladungsaustausch .	135
5.	Schlußbemerkung	137
6.	Literaturverzeichnis	140

(*) Die Lektüre dieser Kapitel ist zum Verständnis der wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nicht notwendig.

1. Einleitung

Die Spektroskopie einfacher Moleküle ist wichtig zur Überprüfung und Weiterentwicklung der Molekültheorie. Bei den einfachsten Molekülen, die nur drei oder weniger Elektronen besitzen, gab es in den letzten Jahren große Fortschritte. Zur Erklärung komplizierter H_2 -Spektren wurde 1970 eine grundlegende Theorie entwickelt, die die Kopplung elektronisch hochangeregter Zustände beschreibt /1.1/.

Von den anderen Molekülen mit zwei oder weniger Elektronen, H_2^+ , HeH^+ und H_3^+ , wurden spektroskopisch bisher keine elektronisch angeregten Zustände beobachtet. Die Infrarotspektren dieser Ionen wurden erst zwischen 1976 und 1980 gefunden /1.2-1.4/. Sie stellen einen kritischen Test für die genauesten nicht-adiabatischen Molekülrechnungen dar. Am HD^+ konnte die Schwingungsfrequenz mit einer relativen Unsicherheit von $4 \cdot 10^{-7}$ bestimmt werden /1.11/. Die theoretische Vorhersage hat allein wegen der Genauigkeit, mit der das Elektron-Proton-Massenverhältnis bekannt ist, eine Unsicherheit von $2 \cdot 10^{-7}$, d.h. eine Neubestimmung dieser Naturkonstante aus dem Infrarotspektrum von HD^+ ist in Reichweite gerückt /1.11/.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Moleküle mit jeweils drei Elektronen studiert, die neben den bereits genannten die einfachsten Moleküle überhaupt sind: Heliumhydrid (HeH) und das dreiatomige Wasserstoffmolekül (H_3). Es wurden erstmals diskrete Spektren von HeH beobachtet, womit experimentell der endgültige Beweis für die Existenz dieses Moleküls erbracht wurde. Einige Banden konnten bereits vollständig gedeutet werden.

Das dreiatomige Wasserstoffmolekül, das Herzberg 1979 in einer Gasentladung entdeckt hatte /1.5/, wurde (wie auch HeH) in einem Molekularstrahl studiert. Dies ermöglichte die Beobachtung mehrerer neuer Banden von D_3 , D_2H und H_2D . Lebensdauer-messungen an den verschiedenen Isotopenmischungen des dreiatomigen Wasserstoffs führten zu interessanten Aussagen über die Stabilität dieser Moleküle.

Außerdem wurden erstmals diskrete Spektren von NeH gefunden, die beweisen, daß dieses Molekül gebundene Zustände hat.

Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle, HeH, NeH und H_3 , weisen untereinander viele Ähnlichkeiten auf. Sie haben alle einen dissoziativen Grundzustand, weil sich weder He, Ne noch H_2 mit einem Wasserstoffatom im Grundzustand verbinden. He, Ne und H_2 haben aber eine große Protonenaffinität von 1,8 eV /1.6/, 2.1 eV /1.7/ bzw. 4,4 eV /1.8/, d.h. HeH^+ , NeH^+ und H_3^+ sind stabile Ionen. Ein Elektron kann diese Ionen auf wasserstoffähnlichen Bahnen umkreisen. Es ergeben sich stabile elektronische Zustände von HeH, NeH und H_3 , die wegen ihrer Ähnlichkeit zu Zuständen des Wasserstoffatoms als Rydberg-Zustände bezeichnet werden, benannt nach Rydberg, der als erster empirisch eine Formel fand, die die Bindungsenergie wasserstoffähnlicher Zustände beschreibt /1.9/. HeH, NeH und H_3 gehören wegen ihrer stabilen elektronisch angeregten Zustände und dem nichtbindenden Grundzustand zur Klasse der Excimer-Moleküle. Da alle ihre gebundenen Zustände Rydberg-Charakter haben, bezeichnet man sie häufig auch als Rydberg-Moleküle. Aus dieser Klasse von Molekülen kennt man neben H_3 und den Edelgashydriden nur noch He_2 und NH_4 /1.10/.

HeH und H_3 sind nicht nur für die Molekülspektroskopie interessant. Gebundene HeH-Zustände sind wichtig für das Verständnis von Streuexperimenten zwischen Helium- und Wasserstoffatomen. H_3 tritt als aktivierter Komplex in einer der einfachsten chemischen Reaktionen auf ($H + H_2 \rightarrow H_2 + H$). Außerdem sollten beide Moleküle in Sternatmosphären und im interstellaren Raum vorkommen.

Die vorliegende Arbeit hat drei Hauptkapitel. Kapitel 2 beschreibt den experimentellen Aufbau, Kapitel 3 die Untersuchungen an HeH und NeH und Kapitel 4 die Ergebnisse über die dreiatomigen Wasserstoffmoleküle. Jedem Hauptkapitel ist eine eigene Einführung und ein Überblick vorangestellt.

Einige Kapitel sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Ihre Lektüre ist für das Verständnis der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit nicht notwendig.

2. Experimenteller Aufbau

2.1 Überblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Moleküle H_3 , HeH und NeH in verschiedenen Isotopenmischungen untersucht. In einer Duoplasmatron-Ionenquelle wurde zunächst das gewünschte Molekülion erzeugt und auf 5 - 20 kV beschleunigt. In einem magnetischen Massenspektrometer wurden Ionen mit anderen Massen abgetrennt. Danach wurde der Ionenstrahl in einer Ladungsaustauschzelle, die mit Gasen oder Alkalidampf gefüllt war, neutralisiert. Das von den angeregten neutralen Molekülen emittierte Licht wurde auf den Eintrittsspalt eines 60 cm-Monochromators abgebildet und mit einem Photonenzählsystem nachgewiesen (Abb. 2.1, 2.2).

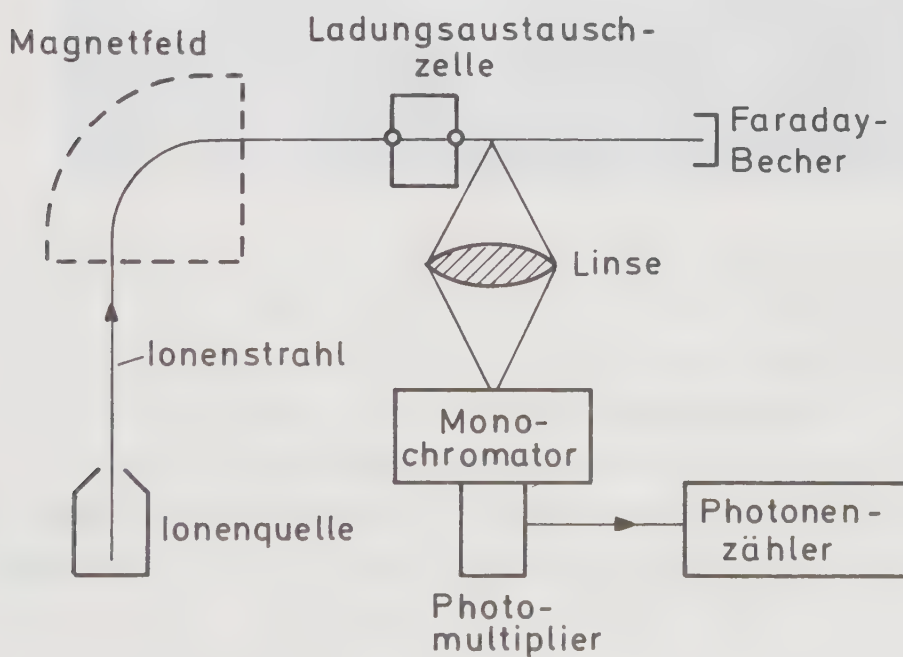


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau des Experiments

In den folgenden Kapiteln werden alle wichtigen Teile der Apparatur detailliert beschrieben. Durch die Optimierung aller Komponenten konnte im Laufe der Arbeit die beobachtete Intensität der Spektren um zwei bis drei Größenordnungen gesteigert werden. Dies war Voraussetzung für die meisten Messungen, insbesondere auch für die Untersuchung der Spektren von HeH.

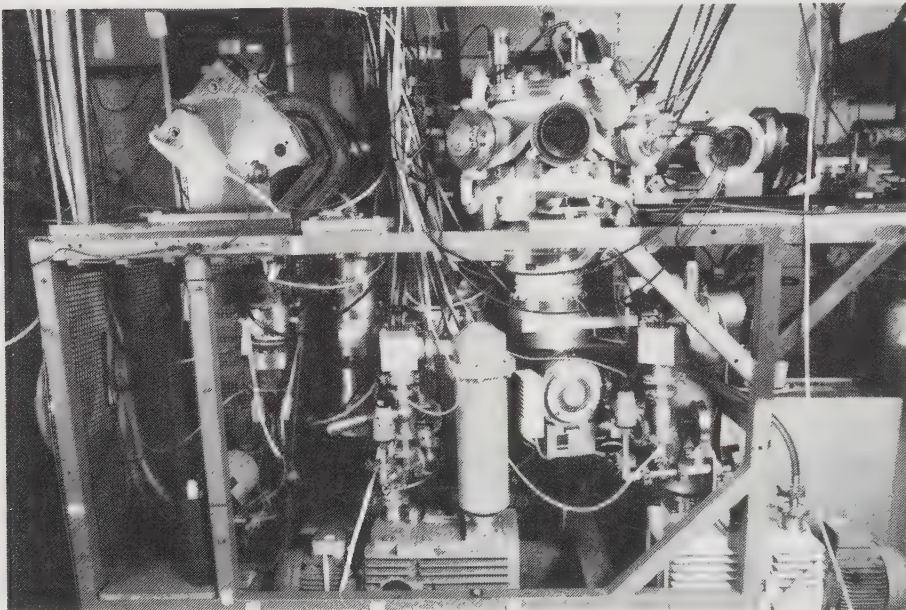


Abb. 2.2: Gesamtansicht der Apparatur zur Spektroskopie an Rydbergmolekülen. Oben links befindet sich der Sektor-Magnet des Massenspektrometers. Die Ionenquelle hängt darunter. Rechts vom Magnet ist die Kammer mit der Ladungsaustauschzelle. Das optische Abbildungssystem und der Monochromator befinden sich auf der abgewandten Seite der Apparatur.

2.2 Gesamtaufbau (*)

Die Abb. 2.3 gibt einen Überblick über die wichtigsten Teile der Apparatur. Nach der Erzeugung (s. 2.3) wurden die Ionen mit einer Einzellinse auf den Eintrittsspalt A_1 (Breite 5mm) des Massenspektrometers fokussiert. Zwei Ablenkplattenpaare ermöglichten eine Feinjustierung. Da größere Ablenkspannungen die Strahlqualität beeinträchtigten, war die gesamte Ionenquelle auch noch mechanisch justierbar. Zur Massenselektion wurde ein Elektromagnet der Fa. Drusch & Cie. (Typ EA 1590 A; Ablenkung 90° ; max. Magnetfeld 1,005 T) verwendet. Der Radius r des Krümmers betrug 150 mm, und gemäß der Gleichung

$$B = (2 m U_B / q)^{1/2} / r$$

ergibt sich bei vorgegebener Ionenmasse m , Ionenladung q und Beschleunigungsspannung U_B das Magnetfeld B . Ein homogenes Magnetfeld wirkt radial fokussierend. Um eine axiale Fokussierung zu erreichen, waren die Polschuhe des Magneten so angeordnet, daß ihre Ein- und Austrittsfläche nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel von 65° vom Ionenstrahl gekreuzt wurden. Nach dem Austrittsspalt A_2 (Breite 5 mm) konnte der Ionenstrahl durch Ablenkplatten justiert werden und wurde von einer Einzellinse dann durch die Blende A_3 (Durchmesser 4 mm) und die Ladungsaustauschzelle (s. 2.4) fokussiert. An den isoliert befestigten Blenden A_1 bis A_3 konnten die dort auftreffenden Ströme gemessen werden, um den Ionenstrahl zu justieren. Vor der Ladungsaustauschzelle wurde der Ionenstrom mit einem Faraday-Cup gemessen, der in den Strahl geschoben werden konnte, hinter der Zelle mit einem Präzisions-Faraday-Cup (s. 2.5). Eine 0,5 mm-Blende, die direkt nach der Ladungsaustauschzelle in den Strahlengang gebracht werden konnte, erlaubte eine Kontrolle des Fokusses.

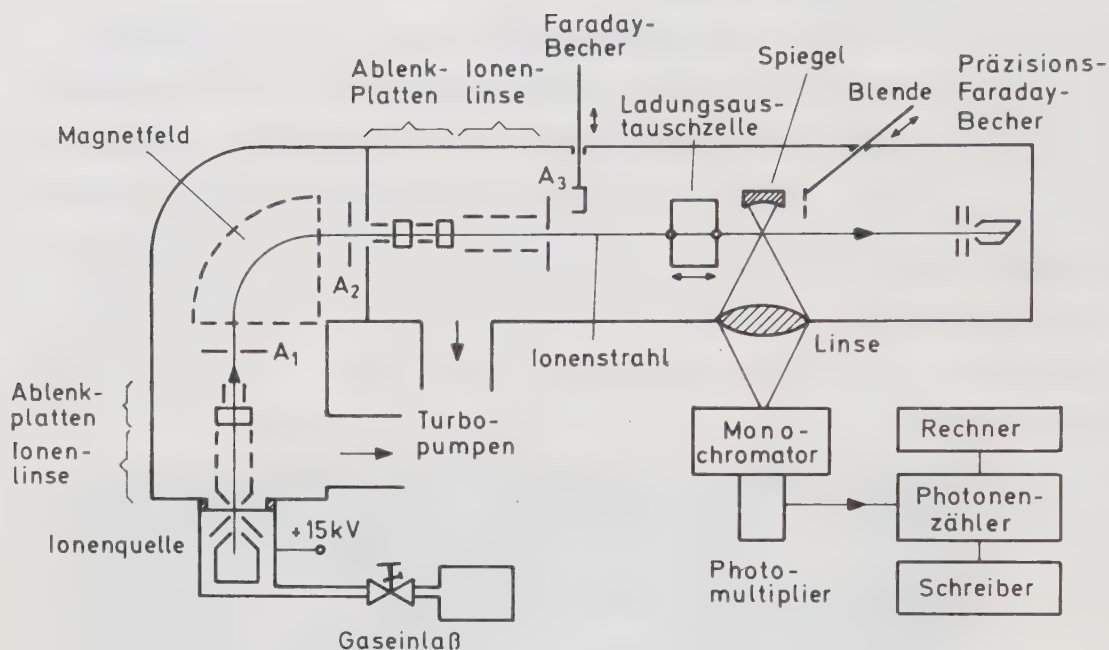


Abb. 2.3: Aufbau der Apparatur zur Erzeugung und zum Nachweis von H_3 und HeH . A_1 , A_2 und A_3 sind Blenden.

Die erste Linse des Abbildungssystems für das vom Molekularstrahl emittierte Licht (s. 2.6) war im Vakuum angebracht und wurde geheizt, damit sich kein Alkalidampf darauf niederschlagen konnte.

Der Krümmer des Massenspektrometers und die Extraktionsoptik wurden von einer Turbomolekularpumpe (350 Liter/s) gepumpt. Dort betrug der Druck während des Betriebs der Ionenquelle 10^{-5} mbar. Die Kammer mit der Ladungsaustauschzelle wurde von einer eigenen Turbopumpe (500 Liter/s) auf 10^{-6} mbar evakuiert. Darüber hinaus war sie noch innen mit einer Kühlfläche versehen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, um den Alkalidampf aus der Ladungsaustauschzelle abzufangen.

2.3 Ionenquelle (*)

Als Ionenquelle wurde eine Duoplasmatron-Ionenquelle /2.1/ verwendet, die am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik von Liebl entwickelt wurde (s. z.B. /2.2/). Dieser Ionenquellentyp liefert von allen gebräuchlichen die höchsten Ionenstromdichten. Der Aufbau geht aus Abb. 2.4 und Abb. 2.5 hervor. Zwischen Anode und Kathode werden 300 bis 600 Volt angelegt, um eine unselbständige Gasentladung aufrecht zu erhalten. Bei einer Duoplasmatronquelle wird das entstehende Plasma noch auf zwei Arten eingeschnürt, um höhere Ionendichten im Plasma und dann auch größere Ionenstromdichten zu erhalten: erstens elektrostatisch mit einer Zwischenelektrode aus Weicheisen (ähnlich dem Wehnelt-Zylinder bei einer Elektronenquelle), an die eine negative Span-

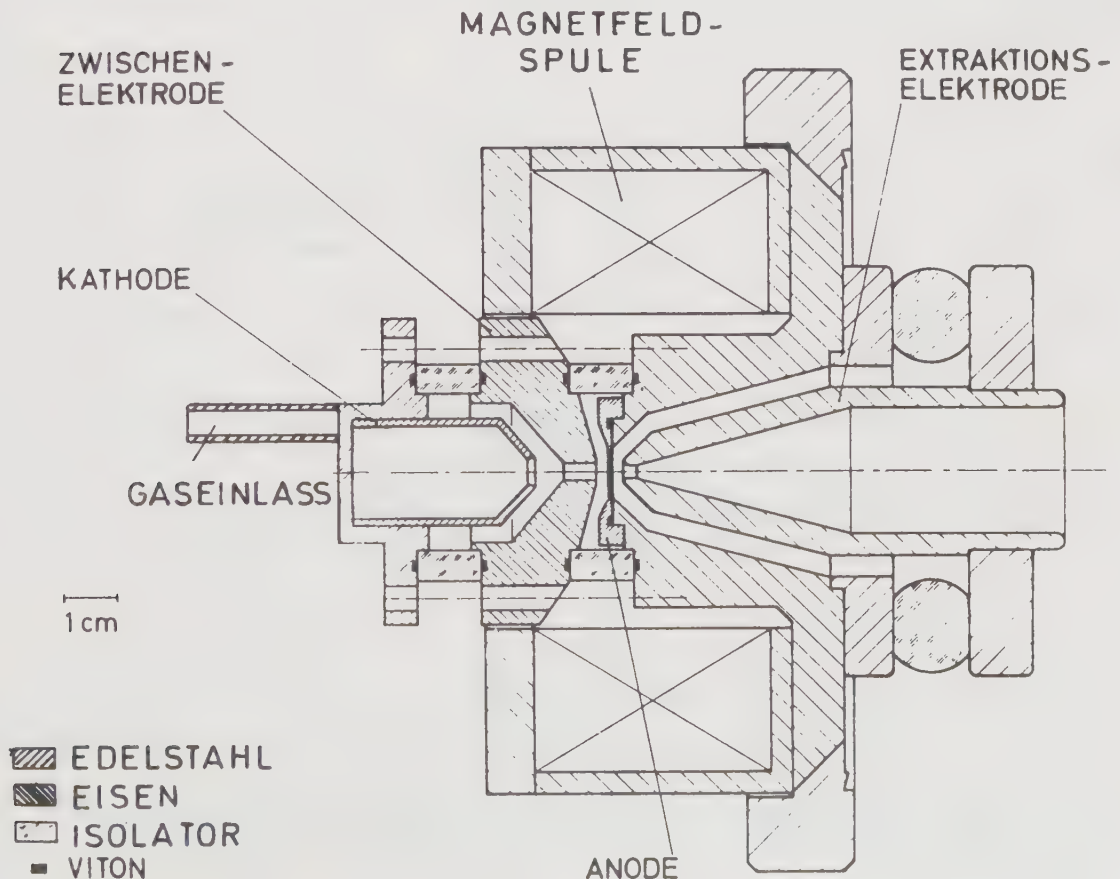


Abb. 2.4: Aufbau der Duoplasmatron-Ionenquelle (nach /2.2/)

nung von 50 - 100 V gegen die Anode angelegt wird, und zweitens magnetisch durch das inhomogene axiale Feld eines Elektromagneten. Das Magnetfeld verlängert die Aufenthaltsdauer der Elektronen im Plasma und erhöht so den Ionisierungsgrad. Da die gesamte Ionenquelle auf einem positiven Potential von 5 - 20 kV gegen die geerdete Apparatur lag, wurden die positiven Ionen aus der Anodenblende heraus in die Apparatur beschleunigt. Bei fast allen Messungen betrug die Beschleunigungsspannung 15 kV.

Der Druck in der Entladungskammer wurde in der Gaseinlaßleitung mit einem Wärmeleitungsmanometer gemessen. Da dieses nicht hochspannungsfest installiert war, mußte es bei angelegter Hochspannung abgeschaltet werden. Die Druckkontrolle konnte dann mit dem Ionisationsvakuummeter am Ansaugflansch der Turbopumpe geschehen, da der Druck dort näherungsweise zum Ionenquellendruck proportional ist. Absolute Angaben des Ionenquellendrucks in dieser Arbeit sind wegen dieser indirekten Meßmethode nur Richtwerte.

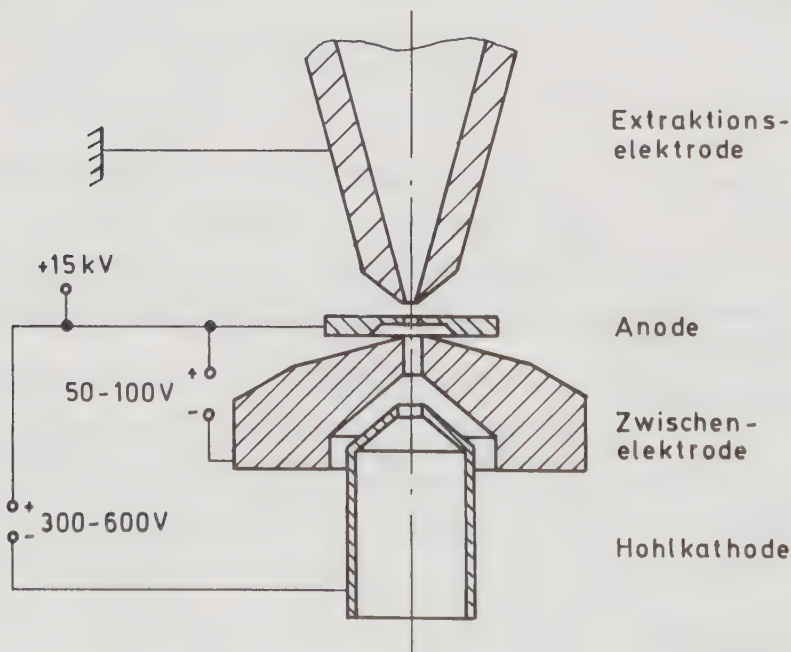


Abb. 2.5: Spannungen in der Duoplasmatron-Ionenquelle

Der extrahierte Ionenstrom ist in erster Näherung proportional zur Fläche der Anodenblende. Diese konnte anfangs nicht weiter vergrößert werden, weil die Gasbelastung außerhalb der Ionenquelle zu groß geworden wäre. Der Druck in der Ionenquelle (typisch ca. 1 mbar) muß nämlich so groß sein, daß fast jedes erzeugte Primärion (z.B. H_2^+) noch einen Stoß mit einem Gasmolekül (z.B. H_2) ausführt und mit diesem durch chemische Ionisation ($H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$) das gewünschte Molekulation (z.B. H_3^+) bildet.

Die Anordnung von Liebl, die für niedrigen Ionenquellendruck konzipiert worden war, wurde daher so modifiziert, daß im Bereich der Extraktionsoptik das Saugvermögen der Turbomolekularpumpe noch möglichst groß war. Außerdem wurde der Abstand zwischen Zwischenelektrode und Anode von zwei auf vier Millimeter vergrößert. Die primär gebildeten Ionen haben so bis zum Verlassen der Ionenquelle eine größere Driftstrecke zurückzulegen, auf der sie mit neutralen Gasmolekülen reagieren können (siehe auch /2.3/). Danach konnte derselbe Ionenstrom mit geringerem Entladungsdruck erzielt werden oder nach Vergrößerung der Anodenblende (auf einen Durchmesser von 0,15 mm) 50 bis 100 % mehr Ionenstrom erhalten werden, ohne daß die Gasbelastung außerhalb der Ionenquelle größer wurde.

Bei den letztlich erzielten Ionenströmen von 50 bis 100 μA für D_3^+ zeigten sich schon Raumladungseffekte: Bei einer Vergrößerung des Ionenstroms am Faradaybecher nach der Ladungsaustauschzelle stiegen die Ströme an den Blenden A_1 bis A_3 überproportional an. Für eine Beschleunigungsspannung U_B (in V) gibt die Formel

$$I = 0,97 \cdot (U_B^{3/2} / m^{1/2}) (d/L)^2$$

den maximalen Strom I (in μA) von Ionen der Masse m (in amu) an, der wegen der Raumladungsbegrenzung durch einen Zylinder mit dem Durchmesser d und der Länge L fokussiert werden kann /2.4/. Für D_3 und 15 kV Beschleunigungsspannung ergibt sich mit $d = 4$ mm und $L = 400$ mm (Durchmesser und Abstand von Blenden im Ionenstrahl) $I \approx 73 \mu A$,

d.h. ohne Änderung der Strahlführung ist keine weitere Vergrößerung des Ionenstroms mehr möglich. Die Extraktion aus der Ionenquelle war übrigens nicht raumladungsbegrenzt. Schon bei einigen kV Beschleunigungsspannung ging der extrahierte Strom in die Sättigung über, war also durch die Entladung begrenzt, während man bei Raumladungsbegrenzung eine $U_B^{3/2}$ -Abhängigkeit erwarten würde.

Die Außentemperatur der Ionenquelle wurde mit Luft auf ca. 100° C gekühlt. Dieser Wert ist viel niedriger als die gemessenen Rotationstemperaturen der erzeugten Moleküle. Die Temperatur der Ionenquelle ist also nicht für die beobachtete Rotationsverteilung verantwortlich.

Zur Verringerung von Verunreinigungen wurde das Gas im Vorratsgefäß möglichst unter Überdruck gehalten. Gas-mischungen (H_2/D_2 , H_2/He) wurden mindestens einen Tag vorher angesetzt, da ungefähr acht Stunden zu einer vollständigen Durchmischung nötig sind /2.3/.

2.4 Ladungsaustauschzelle (*)

Als Ladungsaustauschzelle diente ein zylindrischer Ofen aus Edelstahl von etwa 10 cm Länge und 1,5 cm Innendurchmesser (Abb. 2.6, 2.7a). Im oberen Teil befanden sich zwei Löcher mit 2,3 mm Durchmesser für den Ein- und Austritt des Ionenstrahls. Der untere Teil nahm eine Ampulle mit Alkalimetall auf. Über eine Heizung konnte das Alkalimetall (meistens K oder Cs) auf 100 - 200 °C erwärmt werden, bis sich ein Dampfdruck von 10^{-3} bis 10^{-2} mbar einstellte. Damit wurde etwa die Hälfte der Ionen beim Durchfliegen neutralisiert. Zwei Thermoelemente kontrollierten die Temperatur. Die ganze Anordnung saß auf einem Schlitten, der mit einem Motor bis zu 10 cm entlang der Ionenstrahlachse verschiebbar war (Genauigkeit der Positionierung: 0,1 mm). Da die Beobachtung der Emission der Moleküle

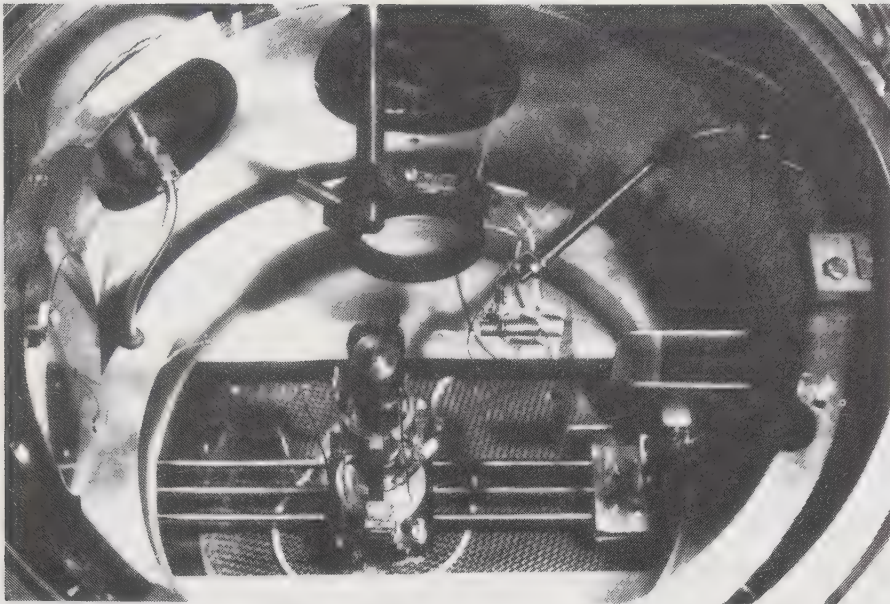


Abb. 2.6: Innenansicht der Vakuumkammer mit der Ladungsaustauschzelle (Durchmesser 40 cm). Der Ionenstrahl tritt von links ein, wird von der Ionenoptik, von der nur das Ende des weißen Keramikkörpers sichtbar ist, durch die Ladungsaustauschzelle in der Mitte fokussiert. Rechts ist ein Plattenkondensator zur Trennung der Ionen und neutralen Moleküle, der hier an Stelle des Faraday-Bechers verwendet wurde. Im Bild ist über der Ladungsaustauschzelle noch die erste Linse des optischen Abbildungssystems zu sehen.

immer im Zentrum der Vakuumkammer erfolgte, konnte so der Abstand zwischen Erzeugung und Beobachtung der Moleküle variiert werden. Weil hierbei der Ofen seinen Abstand zu dem Kühlmantel, mit dem die Wand der Apparatur ausgekleidet war, veränderte, gab es im Ofen Temperaturdriften, die sich insbesondere bei Lebensdauermessungen störend auswirkten. Ein Grad Temperaturdrift führte zu einer Signaländerung von mehreren Prozent, da der Alkalidampfdruck in der Zelle exponentiell von der Temperatur abhängt. Der Ofen wurde deshalb mit einer Regelung temperaturstabilisiert (Konstanz etwa $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Auf der Beobachtungs-

seite war der Ofen mit einem Glasfenster versehen, durch welches sich die Lichtemission auch innerhalb der Ladungsaustauschzelle beobachten ließ.

Bei einigen Experimenten wurde der Ladungsaustausch mit Gasen durchgeführt (Kap. 4.9.2). Hierzu wurde über ein dünnes Metallröhrchen das Gas durch den Deckel des Ofens eingelassen. Der Zufluß war über ein Dosierventil fein regelbar.

In späteren Phasen des Experimentes wurden Molekülzustände entdeckt, deren Lebensdauern so kurz waren, daß sie schon nach einer Flugstrecke von wenigen Millimetern zerfielen, d.h. die meisten Moleküle kamen gar nicht mehr im angeregten Zustand aus der Ladungsaustauschzelle heraus. Deshalb wurde dann ein Strahlofen verwendet (Abb. 2.7b). Bei einem

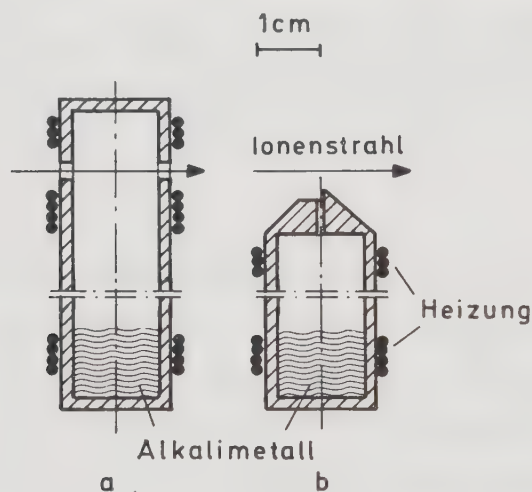


Abb. 2.7: Ladungsaustauschzelle
(a): geschlossener Ofen
(b): Strahlofen.

Düsendurchmesser von 1 mm war dicht über der Düse die Ladungsaustauschzone etwa 4 mm lang, wie durch Beobachtung der Alkalifluoreszenz bei Verschiebung des Ofens festgestellt wurde. Die Düse hatte eine lange Bohrung zur Kollimation des Strahls. Der "Höcker" am Ende der Bohrung

schirmte die Beobachtungszone, die unmittelbar rechts von der Ofenöffnung begann, vom Alkalidampf ab. Mit dieser Anordnung war die beobachtete Intensität des Lichts, das von kurzlebigen Molekülzuständen emittiert wurde, eine Größenordnung höher als mit dem geschlossenen Ofen.

2.5 Faraday-Becher (*)

Zur Messung des Ionenstromes wurden zylindrische Faradaybecher verwendet. Bei Lebensdauermessungen wurde mit Hilfe eines Faradaybeckers nach dem Ladungsaustauschofen die Konstanz des Ionenstroms bei Verschiebung des Ofens kontrolliert. Um die Genauigkeit der gemessenen Lebensdauern nicht zu beeinträchtigen, mußte dies mit einer Genauigkeit von etwa einem Prozent geschehen. Dabei stellte sich folgendes Problem: Jedes schnelle Ion schlägt beim Auftreffen auf eine Metalloberfläche mehrere Elektronen heraus (siehe z.B. /2.5/). Jedes dieser Sekundärelektronen, das nicht mehr auf den Faradaybecher zurückkehrt, täuscht einen höheren Ionenstrom vor. Dieser Effekt hängt nun auch davon ab, auf welche Stelle des Faradaybeckers das Ion auftrifft. Außerdem wird die Sekundärelektronenausbeute höher, wenn die Oberfläche mit Alkalimetall bedampft ist, was sich als Drift störend bemerkbar machte. Nach verschiedenen Versuchen wurde dann ein Präzisions-Faradaybecher entwickelt (Abb. 2.8, siehe auch /2.6/). Die Form des Beckers und die schräge Aufprallfläche ließen nur wenige Sekundärelektronen entkommen. Durch eine positive Spannung am Faradaybecher (30 V) und eine negative an der davorliegenden Blende (180 V) wurden alle entkommenden Sekundärelektronen wieder zurückgetrieben. Die Eintrittsblende (Durchmesser 12 mm) war gerundet. Der Akzeptanzwinkel für Teilchen, die im Ofen gestreut wurden, betrug bei Lebensdauermessungen je nach Position des Ofens 6 bis 14 Grad (100 bis 250 mrad).

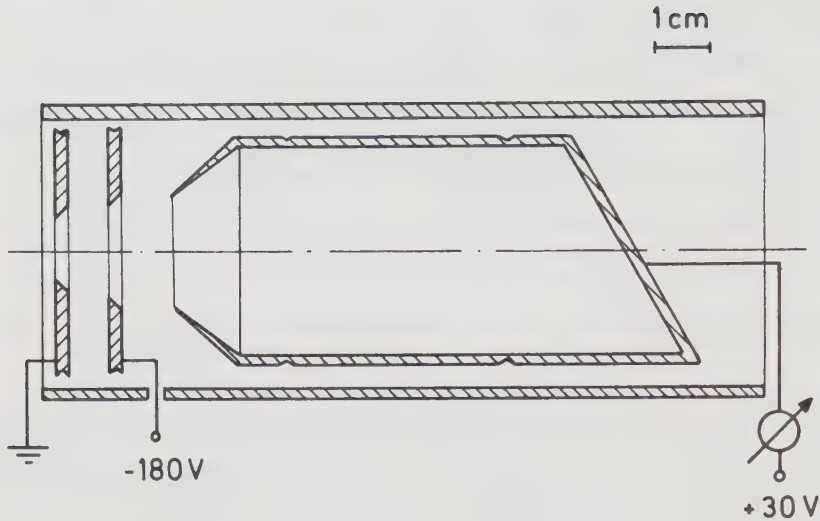


Abb. 2.8: Präzisions-Faradaybecher

2.6 Optisches Abbildungssystem (*)

Wegen der schwachen Lichtemission der Moleküle war es nötig, das Licht sehr effizient auf den Monochromator abzubilden. Dabei war zu beachten, daß das Licht von einem schnellen Molekülstrahl emittiert wurde (Geschwindigkeit typisch 10^8 cm/s). Beim vorgegebenen Öffnungswinkel des Monochromators (200 mrad) hätte bei einer 1:1-Abbildung bei $6000 \text{ \AA}$ die Dopplerbreite aufgrund des Öffnungswinkels der Optik $4 \text{ \AA}$ betragen. Dies war bei der Entdeckung der ersten Spektren noch akzeptabel, später sollten jedoch Spektren mit einer Auflösung besser als $1 \text{ \AA}$ aufgenommen werden. Eine stark verkleinernde Abbildung hätte den Dopplereffekt unterdrückt, aber die Intensität stark reduziert.

Es wurde deshalb ein anamorphotisches Abbildungssystem mit Zylinderlinsen entwickelt, das nur parallel zum Strahl verkleinerte, aber senkrecht dazu, wo es ja keine Dopplerverschiebungen erster Ordnung gibt, vergrößerte und dadurch einen möglichst großen Akzeptanzwinkel hatte (Abb. 2.9). Diese

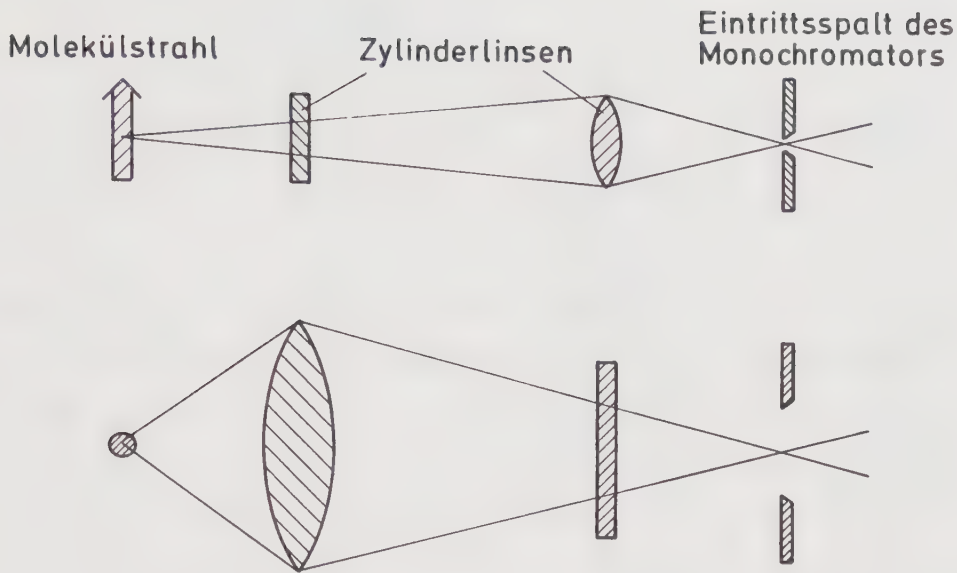


Abb. 2.9: Anamorphotisches Abbildungssystem aus zwei Zylinderlinsen

im Prinzip mit zwei Zylinderlinsen durchführbare Konstruktion /2.7/ mußte zur Vermeidung von Linsenfehlern und wegen des geringen Angebots an achromatischen Zylinderlinsen mit vier Linsen ausgeführt werden. Der Abbildungsmaßstab betrug parallel zum Ionenstrahl 0,22 und senkrecht dazu 3,75. Der Vergleich der Auflösung für Linien, die vom ruhenden Ladungsaustauschmedium ausgesandt wurden, mit der für die Balmer- α -Linie von atomarem Wasserstoff, der als Dissoziationsprodukt von H_3 genauso schnell wie die Ionen ist, ergab für die Dopplerverbreiterung etwa 1 Å.

In der letzten Phase der Arbeit wurde ein Abbildungssystem benötigt, das noch höhere Auflösung erlaubte, um z.B. Bandenköpfe in HeH-Spektren aufzulösen. Verschiedene Beispiele (/2.8/-/2.11/) aus Arbeiten über Beam-Foil-Spektroskopie führten zu der

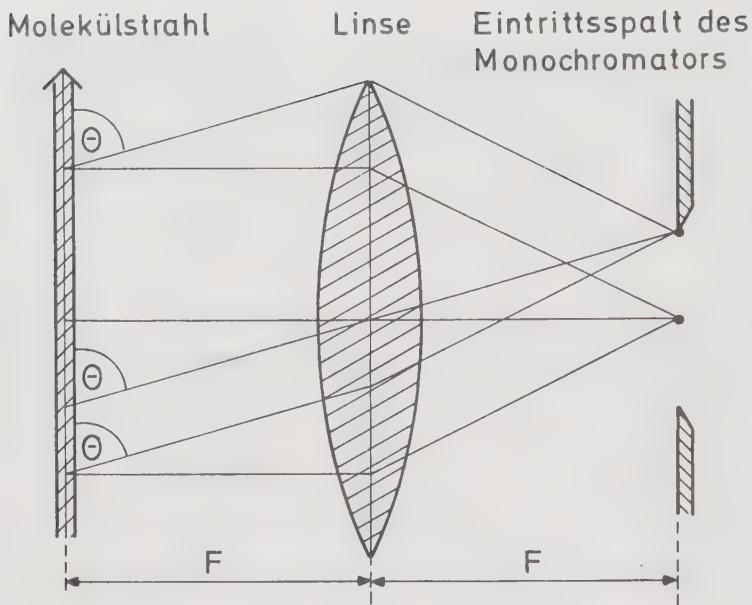


Abb. 2.10: Abbildungssystem zur dopplerfreien Beobachtung eines schnellen Molekülstrahls (F = Brennweite der Linse)

Lösung in Abb. 2.10, bei der parallele Strahlen auf einen Punkt des Eingangsspalt abgebildet werden. Das rotverschobene Licht erscheint auf der einen Seite des Spaltes, das blauverschobene auf der anderen. Bei richtiger Seitenwahl führt die Dispersion des Monochromators dazu, daß das Spaltbild im Austrittsspalt schmaler ist als der Eintrittsspalt, d.h. man erhält das scheinbar paradoxe Resultat, daß der Dopplereffekt die Linien schmaler macht. Dies liegt daran, daß Dopplereffekt und Dispersion sich teilweise gegenseitig kompensieren. Die Restdopplerbreite ist nur noch durch Abbildungsfehler und die Divergenz des Molekülstrahls bestimmt. Aus zwei sphärischen Achromaten aus Flint- und Kronglas mit $f = 80$ mm im Abstand 525 mm wurde ein Abbildungssystem mit einer Brennweite von 17,5 mm aufgebaut. Eine Dopplerverbreiterung der Linien war nicht mehr erkennbar, d.h. sie war kleiner als $0,2 \text{ \AA}$.

Bei beiden Abbildungssystemen wurde noch ein Hohlspiegel verwendet, der der ersten Linse gegenüberstand (siehe Abb. 2.3) und den Molekülstrahl in sich selbst abbildete. Dies erhöhte die nachgewiesene Lichtintensität um etwa 50 %. Als Monochromator wurde ein 60 cm-Monochromator von Jobin Yvon (HRP) verwendet. Die Auflösung wurde je nach Intensität der beobachteten Spektren zwischen 0,5 Å und 5 Å variiert. Nach dem Austrittsspalt wurde die Lichtintensität mit einem Photomultiplier (RCA C31034 A-02) und einem Photonenzählsystem (Ortec 5C1) gemessen. Durch entsprechende Kühlung konnte die Dunkelzählrate auf 1 - 2 Impulse/s gesenkt werden und somit die Nachweisgrenze für schwache Moleküllinien erniedrigt werden.

Der Photonenzähler übertrug jede Sekunde die gemessene Zählrate an einen Kleincomputer. Zur späteren Auswertung wurden die Daten auf einer Diskette gespeichert. Während der Messung wurde das Signal auf einem xt-Schreiber überwacht. Von einem digitalen Plotter konnten die Spektren in einem beliebigen Format gezeichnet werden.

3. Untersuchungen an Helium- und Neonhydrid

3.1 Einführung

Die Wechselwirkung zwischen einem Edelgas- und einem Wasserstoffatom ist als eines der einfachsten Mehrkörperprobleme von grundlegendem Interesse. Amdur und Mason /3.1/ zeigten als erste durch Streuung von Wasserstoffatomen an Helium, daß dieses System im Grundzustand repulsiv ist, was durch quantenmechanische Rechnungen bestätigt wurde /3.2/. Toennies et al. /3.3/ konnten 1976 ein flaches van-der-Waals-Minimum in diesem Zustand nachweisen. Eine Übersicht über eine Vielzahl weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen des repulsiven Grundzustands von Edelgas-hydriden gibt Ref. /3.4/.

Großes Interesse fand auch die Wechselwirkung zwischen einem metastabilen Edelgasatom und einem Wasserstoffatom, wobei die Anregungsenergie des Edelgasatoms dazu dient, um den Wasserstoff zu ionisieren (Penning-Ionisation). Man hatte nämlich erkannt, daß dieser Prozeß schon bei kleiner Translationsenergie einen großen Wirkungsquerschnitt hat und deshalb eine große Rolle bei physikalischen und chemischen Prozessen in Gasmischungen spielt, z.B. bei zerfallenden Plasmen oder Szintillation in Gasmischungen (Literaturhinweise hierzu in /3.5/). Edelgashydride sind das einfachste System, an dem man diesen Prozeß studieren kann. Potentialkurven wurden für die Wechselwirkung von Wasserstoff mit metastabilem He /3.6, 3.7/ und metastabilem Ar /3.8, 3.9/ berechnet, und in mehreren Experimenten wurden Wirkungsquerschnitte für die Penning-Ionisation von Wasserstoff durch metastabiles Helium /3.10 - 3.12/ bzw. Argon /3.13/ gemessen.

Gebundene Zustände von Heliumhydrid wurden erstmals 1963 von Michels und Harris /3.14/ vorhergesagt. Die Autoren zeigten,

daß die Potentialkurven der drei niedrigsten angeregten Zustände, die mit He im Grundzustand und H in $(n=2)$ -Zuständen korrelieren, Minima haben mit Bindungsenergien im eV-Bereich. Die Bindung beruht auf der Polarisierung der Elektronen des Heliumatoms durch das Proton, das selbst nur von einer diffusen Elektronenwolke umgeben ist. Im repulsiven Grundzustand von HeH, der mit H im Grundzustand (Hauptquantenzahl $n=1$) korreliert, wird das Proton vom Elektron in der $(n=1)$ -Schale abgeschirmt, und die repulsiven Kräfte der Elektronen führen zum nichtbindenden Charakter. Michels und Harris erwarteten aufgrund dieser Betrachtung, daß alle höher angeregten Zustände von HeH, die mit He im Grundzustand und H in Zuständen mit $n > 2$ korrelieren, wie die $(n=2)$ -Zustände bindend sind; denn je größer n ist, desto weniger wird das Proton abgeschirmt. Alle gebundenen Zustände von HeH, die mit He im Grundzustand korrelieren, sind Rydbergzustände. Ihre Potentialkurven verlaufen fast parallel zu der von HeH^+ , weil das diffuse Elektron keinen nennenswerten Beitrag zur Bindung leistet.

Slocumb, Miller und Schaefer /3.15/ bestätigten mit genaueren Rechnungen die Ergebnisse von Michels und Harris. Für NeH sagten Bondybey, Pearson und Schaefer /3.16/ analoge Zustände voraus, für ArH Matcha und Milleur /3.17/, Vance und Gallup /3.8/ und Berman et al. /3.18/. Die ausführlichsten und genauesten Rechnungen zu HeH und NeH wurden kürzlich von Theodorakopoulos et al. /3.4/ durchgeführt.

Experimentell ist viel weniger über die gebundenen Zustände der Edelgashydride bekannt. Beim massenspektrometrischen Nachweis von HeH /3.39, 3.40/ scheinen Masseninterferenzen mit D_2H nicht völlig ausgeschlossen zu sein. Gebundene Zustände von ArH wurden eindeutig von Johns nachgewiesen, der 1970 in einer Gasentladung mehrere Banden eines elektronischen Übergangs von ArH entdeckte /3.19/. Shmulovich und Yatsiv /3.20/ und Berman et al. /3.18/ beobachteten denselben Übergang, nachdem sie eine Mischung von Ar und H_2 mit Röntgenstrahlung anregten.

Ansonsten wurde von gebundenen Zuständen der Edelgashydride nur breitbandige UV-Fluoreszenz beobachtet. Sie wurde Übergängen in den repulsiven Grundzustand zugeordnet. Die Anregung einer Mischung von H_2 und Ar zur Erzeugung von ArH erfolgte bei Bunkin et al. /3.21/ mit einem Elektronenstrahl, bei Sadeghi et al. /3.22/ mit einem Laser und bei Möller et al. /3.23/ mit Synchrotronstrahlung. Kürzlich wurde ein UV-Kontinuum von ArH auch in einem Kreuzstrahlexperiment zwischen H_2 und metastabilen Argonatomen beobachtet /3.25/. Möller et al. /3.23, 3.24/ fanden auch von den anderen Edelgashydriden ein UV-Kontinuum, indem sie eine Mischung des entsprechenden Edelgases und H_2 mit Synchrotronstrahlung anregten. Dies war die bisher einzige spektroskopische Beobachtung von HeH, dem elementarsten und deshalb wohl interessantesten Edelgashydrid. Da das kontinuierliche Spektrum von einem gebunden-frei Übergang keine für das Molekül charakteristischen Strukturen aufweist, konnte in diesen Experimenten der Träger des Spektrums nur aufgrund der experimentellen Bedingungen und theoretischer Abschätzungen festgelegt werden.

Der endgültige Beweis für die Existenz von HeH und NeH wurde im Rahmen dieser Arbeit erbracht. Durch die erstmalige Beobachtung diskreter Spektren konnte eindeutig bewiesen werden, daß diese Moleküle stabile gebundene Zustände haben.

Da die interstellare Materie zu etwa 90 % aus Wasserstoff und zu 10 % aus Helium besteht, ist zu erwarten, daß sich auch dort HeH bildet. Die hier vorgestellten Daten könnten helfen, HeH-Linien dort zu finden. Dabrowski und Herzberg /3.26/ versuchten, bislang nicht identifizierte Infrarotlinien, die aus dem Weltall beobachtet wurden, dem HeH^+ zuzuord-

nen. Eine eindeutige Aussage war nicht möglich. Da bei der Rekombination von HeH^+ mit einem Elektron die hier vorgestellten HeH-Spektren auftreten sollten, ergibt sich eine weitere Möglichkeit, dieses Ion im Weltall nachzuweisen.

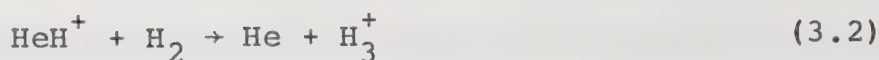
Das nächste Kapitel 3.2 enthält Einzelheiten über die Erzeugung der Edelgashydridionen, aus denen die neutralen Moleküle durch eine Ladungsaustauschreaktion gebildet wurden. Einen Überblick über alle beobachteten Banden von HeH gibt Kapitel 3.3. Dort wird auch bewiesen, daß diese Banden vom HeH-Molekül emittiert werden. Kapitel 3.4 enthält die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Für vier verschiedene Isotopenmischungen von HeH werden diskrete Spektren analysiert und Molekülkonstanten bestimmt. Weitere Banden von HeH werden in Kapitel 3.5 diskutiert. Kapitel 3.6 enthält erste Ergebnisse über diskrete Spektren von NeH.

3.2 Erzeugung der Edelgashydrid-Ionen (*)

HeH^+ kann wie H_3^+ nur durch chemische Ionisation erzeugt werden: Ein primär (durch Elektronenstoß) erzeugtes Ion reagiert mit einem neutralen Molekül und bildet HeH^+ . Kyrala et al. /3.27/ diskutierten verschiedene Reaktionen, die zur Bildung von HeH^+ führen können. Am effektivsten ist die Reaktion



Diese Reaktion ist für H_2^+ im Grundzustand um 0,8 eV endoergisch, d.h. H_2^+ muß Translations- oder Vibrationsenergie mitbringen, wobei letztere effektiver ist, um die Reaktionsbarriere zu überwinden /3.28/. HeH^+ wird durch folgende Reaktion wieder zerstört:



Deshalb und auch wegen der konkurrierenden Bildung von H_3^+ aus H_2^+ und H_2 darf der H_2 -Druck in der Ionenquelle nicht zu hoch sein. Ein 1:9-Verhältnis zwischen H_2 und He hatte sich als optimal erwiesen /3.27/ und wurde auch in dieser Arbeit immer verwendet. Wie das Massenspektrum zeigt (Abb. 3.1), wird trotzdem noch viel mehr H_3^+ gebildet als HeH^+ .

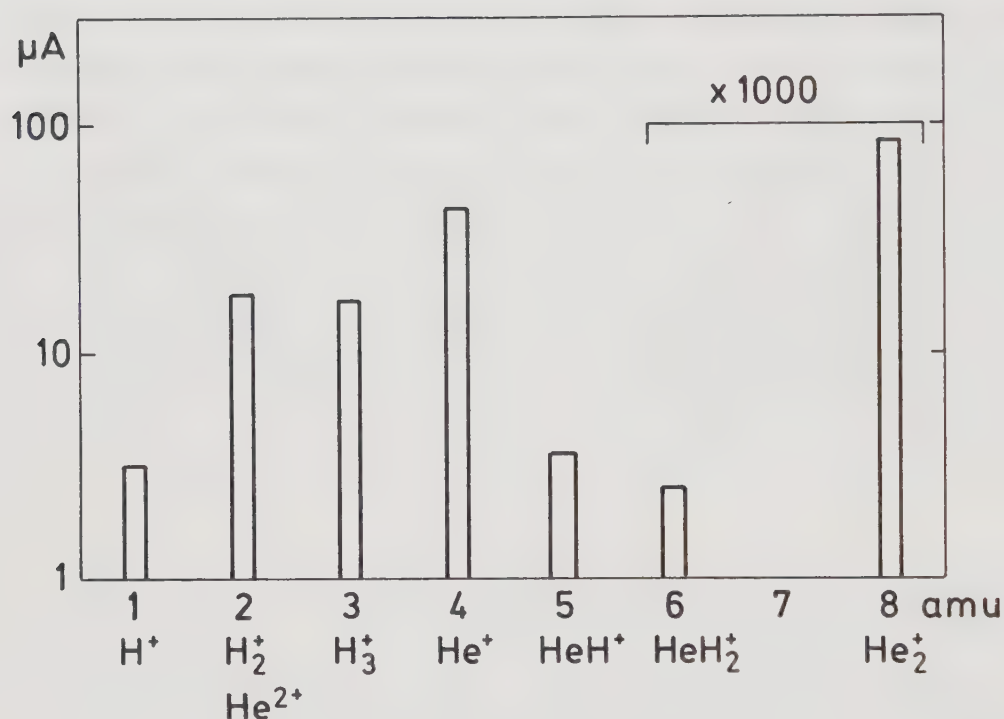


Abb. 3.1: Massenspektrum der aus der Ionenquelle extrahierten Ionen (Entladung bei 1,2 mbar in einer 90:10-Mischung von ^4He und H_2).

Typische HeH^+ -Ströme lagen bei 3 - 4 μA . Die Abhängigkeit vom Druck in der Ionenquelle war gering: Zwischen 0,3 mbar und 1,5 mbar war der HeH^+ -Strom größer als 2 μA , maximal war er bei 0,7 mbar.

Die Verteilung der Rotations- und Vibrationszustände beim neutralen Heliumhydrid hängt von der entsprechenden Verteilung der HeH^+ -Ionen und der Änderung beim Ladungsaus-

tausch ab. Zwischen Extraktion der Ionen und dem Ladungsaustausch bleibt die Verteilung erhalten, weil die Strahlungslebensdauern von HeH^+ größer als 10^{-4} s sind /3.26/ und die typische Flugzeit bis zum Ladungsaustausch etwa ein μs beträgt. Schneider et al. /3.29/ berechneten Vibrationsverteilungen von HeH^+ , das nach Reaktion (3.1) gebildet wird. Sie hängen von der Translations- und Vibrationsenergie von H_2^+ ab. Für H_2^+ ist die Vibrationsverteilung durch das Franck-Condon-Prinzip bei der Elektronenstoßionisation festgelegt. Bei niedriger kinetischer Energie (1 eV) von H_2^+ bildet sich HeH^+ fast nur in den beiden niedrigsten Schwingungszuständen, bei 4 eV werden die ersten fünf merklich besetzt. In einer Duoplasmatronionenquelle, wie sie für die vorliegende Arbeit verwendet wurde, beträgt die kinetische Energie der Ionen 0 bis 10 eV, d.h. man erwartet, daß sich HeH^+ hauptsächlich in den untersten Vibrationsniveaus befindet, wobei die ersten beiden fast gleich stark besetzt sind. Die Möglichkeit, daß durch Stöße in der Ionenquelle die Schwingungsanregung von HeH^+ weitgehend relaxiert, wurde durch folgende Beobachtung ausgeschlossen: Wenn der Druck in der Ionenquelle von 0,7 mbar auf 2 mbar erhöht wurde und die Stärke der $^4\text{HeH}^+$ -Emission bei 5635 Å, die von einem schwingungslosen Niveau ausgeht, durch die Ionenstromstärke geteilt wurde, nahm dieses relative Signal kontinuierlich um 20 % zu. Dies zeigt, daß bei 0,7 mbar die Schwingungsrelaxation noch nicht vollständig ist. Die Arbeit von Schneider et al. /3.29/ ergab für die Rotationsenergie von HeH^+ eine breite Verteilung mit Anregungsenergien bis zu einigen tausend K.

Die Vibrationsverteilung ändert sich beim Ladungsaustausch nur wenig: Da der Wirkungsquerschnitt hauptsächlich durch den Energiedefekt festgelegt wird, hängt er nur wenig von dem Kernabstand r im Molekül ab. Deshalb ändert sich die Vibrationsverteilung nur gemäß den Franck-Condon-Faktoren des Übergangs. Bei Rydbergzuständen ist die Potentialkurve

des Moleküls der des Ions sehr ähnlich; deshalb sind für Übergänge, bei denen sich die Schwingungsanregung ändert, die Franck-Condon-Faktoren klein. Über die Änderung der Rotationsverteilung beim Ladungsaustausch ist nur wenig bekannt. De Bruijn /3.30/ fand beim Ladungsaustausch von H_2^+ mit Na und Ar für niedrige Schwingungszustände von H_2 eine Änderung der Rotationsenergie von einigen hundert K.

Aufgrund der Betrachtung in den letzten beiden Abschnitten erwartet man, HeH nach dem Ladungsaustausch in den untersten Vibrationszuständen mit einer Rotationstemperatur von einigen tausend K zu finden. Genau dies wurde auch beobachtet.

Weil das Massenspektrometer die Ionen nur aufgrund ihrer Masse selektiert, kann der HeH^+ -Strahl Beimischungen anderer Ionen mit gleicher Massenzahl enthalten. Da diese Ionen nach dem Ladungsaustausch auch Licht emittieren, soll im folgenden kurz diskutiert werden, inwieweit es dadurch zu Störungen kam. Im Fall von $^4\text{HeH}^+$ und $^3\text{HeH}^+$ waren Masseninterferenzen durch D_2H^+ bzw. D_2^+ gering, da jeweils eine neue Ionenquelle verwendet wurde, die noch nie mit D_2 in Berührung gekommen war. Somit war D nur im natürlichen Isotopenverhältnis $1,5 \cdot 10^{-4}$ vorhanden, was zu vernachlässigbaren D_2H^+ - und D_2^+ -Strömen im pA-Bereich führte. Im Fall von ^4HeD ist die Masseninterferenz mit D_3^+ gravierend: Von den 15 μA Ionenstrom auf Masse 6 entfallen ca. 10-12 μA auf D_3^+ . Da die Intensität der D_3 -Spektren bekannt war (s. Kapitel 4), erwartete man, daß die stärksten Banden im sichtbaren Spektralbereich D_3 -Banden sind. Überraschenderweise waren sie um einen Faktor 20 bis 30 schwächer als erwartet, so daß die ^4HeD -Emission dominant war. Wahrscheinlich war das meiste D_3^+ schwingungsmäßig angeregt und dissoziierte beim Ladungsaustausch. Im Bereich der stärksten D_3 -Banden konnten trotzdem schwache ^4HeD -Linien nicht mehr nachgewiesen werden.

Bei der Erzeugung von ${}^3\text{HeD}^+$ trat eine Masseninterferenz mit D_2H^+ auf. H_2 war als Restgas in der Ionenquelle vorhanden. Aus den Stromstärken im Massenspektrum konnte man abschätzen, daß auf Masse 5 neben ca. $4\text{ }\mu\text{A}$ ${}^3\text{HeD}^+$ auch $1\text{ }\mu\text{A}$ D_2H^+ auftrat. Anscheinend dissoziierte aber das meiste D_2H^+ beim Ladungsaustausch, so daß keine D_2H -Spektren sichtbar waren (es zeigten sich aber neben atomaren D-Linien auch H-Linien).

Zur Erzeugung von NeH^+ wurde Ne im natürlichen Isotopenverhältnis verwendet: ${}^{20}\text{Ne}$ 90,9 %, ${}^{21}\text{Ne}$ 0,26 % und ${}^{22}\text{Ne}$ 8,8 %. Am stärksten trat ${}^{20}\text{Ne}^+$ mit über $40\text{ }\mu\text{A}$ Ionenstrom auf, für ${}^{20}\text{NeH}^+$ wurden etwa $2\text{ }\mu\text{A}$ und ${}^{22}\text{NeH}^+$ $0,2\text{ }\mu\text{A}$ gemessen.

3.3 Überblick über die Banden von Heliumhydrid

Abbildung 3.2 gibt einen Überblick über die Banden von ${}^4\text{HeH}$ im gesamten sichtbaren Bereich, wie sie einige Millimeter nach der Ladungsaustauschreaktion zwischen ${}^4\text{HeH}^+$ und K beobachtet wurden. Deutlich sind atomare Linien von H, K und He zu sehen. Am auffälligsten ist das K-Dublett bei $7699\text{ }\overset{\circ}{\text{Å}}$ und $7665\text{ }\overset{\circ}{\text{Å}}$ und die Balmer- α -Linie des Wasserstoffs bei $6562,8\text{ }\overset{\circ}{\text{Å}}$. (Angeregtes H und He entstanden durch Stoßanregung der Dissoziationsprodukte von HeH.)

Fünf starke Banden von HeH fallen auf: bei $4100\text{ }\overset{\circ}{\text{Å}}$, $4600\text{ }\overset{\circ}{\text{Å}}$, $5300\text{ }\overset{\circ}{\text{Å}}$, $6000\text{ }\overset{\circ}{\text{Å}}$ und $8000\text{ }\overset{\circ}{\text{Å}}$. Dieselben Banden wurden auch nach Ladungsaustausch mit Cäsium beobachtet. Nach Neutralisation der anderen Isotopengemische des Heliumhydrid-Ions (${}^3\text{HeH}^+$, ${}^3\text{HeD}^+$, ${}^4\text{HeD}^+$) wurden bei denselben Wellenlängen Banden beobachtet, wobei charakteristische Linien von verschiedenen Isotopengemischen eine Isotopieverschiebung von einigen $\overset{\circ}{\text{Å}}$ zeigen. Die Isotopieverschiebungen be-

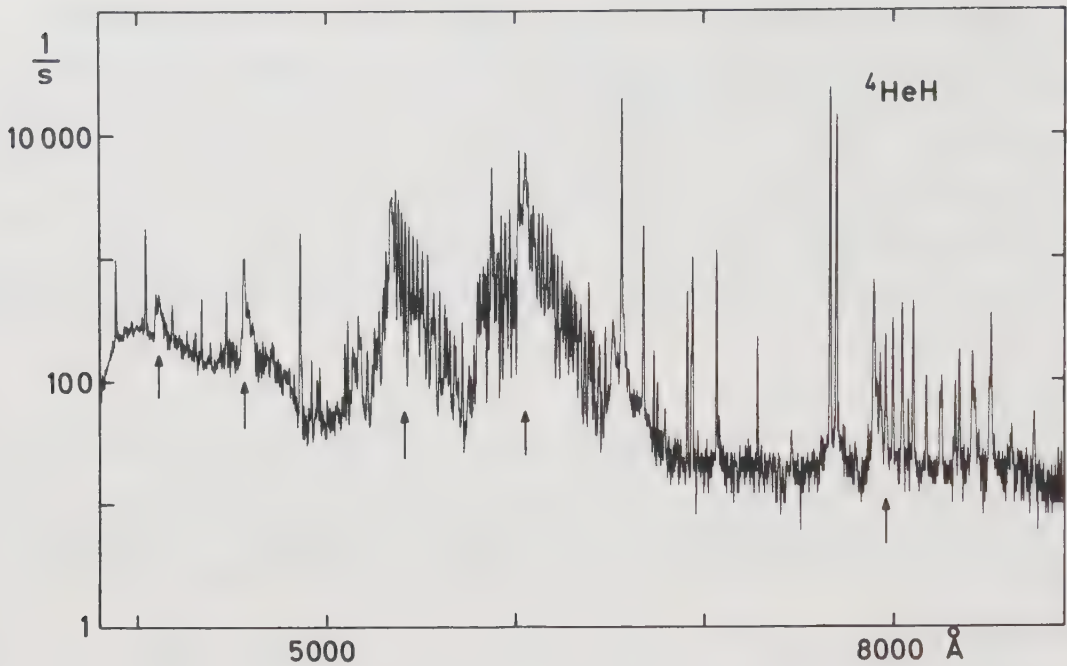


Abb. 3.2: Übersichtsspektrum von ${}^4\text{HeH}$. Die beobachteten Banden sind mit Pfeilen markiert. Das Spektrum wurde mit 4 Å Auflösung nach Neutralisation eines ${}^4\text{HeH}^+$ -Strahls mit K aufgenommen. Aufgetragen sind die gemessenen Photonenzählraten.

weisen eindeutig, daß der Träger des Spektrums Helium- und Wasserstoffatome enthält. Darüber hinaus wurden die Massen der emittierenden Moleküle durch das Massenspektrometer festgelegt, so daß nur Heliumhydrid-Moleküle oder ihre Ionen für die beobachteten Spektren verantwortlich sein können.

Es erscheint unwahrscheinlich, daß die HeH^+ -Ionen selbst die Spektren emittieren, da Rechnungen vorhersagen, daß die elektronisch angeregten Zustände dieses Ions instabil sind oder höchstens schwach bindend mit großen Bindungslängen /3.31-3.33/. Dasselbe gilt für HeH^{++} /3.34/. Die Analyse des Bandes bei 8000 Å ergab eindeutig eine kurze Bindungslänge, und auch die Struktur der noch nicht im Detail analysierten anderen Banden erscheint mit einer großen Bindungslänge unverträglich.

Neben diesen diskreten Banden wurde auch Emission einer kontinuierlichen Bande beobachtet. Sie beginnt bei etwa 5000 Å und erstreckt sich bis unter 4000 Å, wo das Flintglas der achromatischen Linsen zu absorbieren beginnt.

Die elektronischen Zustände von HeH können vorhergesagt werden, wenn man von den Zuständen des "united atom" ausgeht. Unter $C_{\infty v}$ -Symmetrie transformieren sich die atomaren Orbitale 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, ... in 1σ , 2σ , $2p\sigma$, $2p\pi$, 3σ , $3p\sigma$, $3p\pi$, $3d\sigma$, $3d\pi$, $3d\delta$, Der Grundzustand von HeH^+ hat die Konfiguration $(1\sigma)^2$. Bei den verschiedenen elektronischen Zuständen von HeH ist das dritte Elektron in einem der Orbitale 2σ , $2p\sigma$, ... Der repulsive Grundzustand ($X^2\Sigma^+$ -Zustand) von HeH ist $(1\sigma)^2 2\sigma$, die niedrigsten Rydbergzustände $A^2\Sigma^+$ und $B^2\Pi$ haben die Konfigurationen $(1\sigma)^2 2p\sigma$ und $(1\sigma)^2 2p\pi$. Alle niedrig angeregten Zustände von HeH sind Dublett-Zustände. Da bei Rydbergmolekülen der Elektronenspin i.A. nur schwach an den Drehimpuls der Elektronen und des Kerngerüsts koppelt (Hundscher Fall b oder d), liegt die erwartete Dublett-Aufspaltung weit unter der verwendeten Auflösung. Emission zwischen $(n=3)$ - und $(n=2)$ -Zuständen sollte im Sichtbaren beobachtbar sein, da die entsprechende Wasserstofflinie (H_{α}) bei 6563 Å liegt. Genauere Aussagen über die Lage der verschiedenen Niveaus ist nur mit Hilfe von Potentialkurvenrechnungen möglich. In Abb. 3.3 sind die Ergebnisse von Theodorakopoulos et al. /3.4/ dargestellt. Sie berechneten die Energien für den repulsiven X-Zustand und sechs gebundene Zustände, die der Reihe nach mit A bis F bezeichnet werden. Mögliche Zuordnungen beobachteter Banden zu Übergängen zwischen diesen Zuständen werden in den nächsten Kapiteln diskutiert.

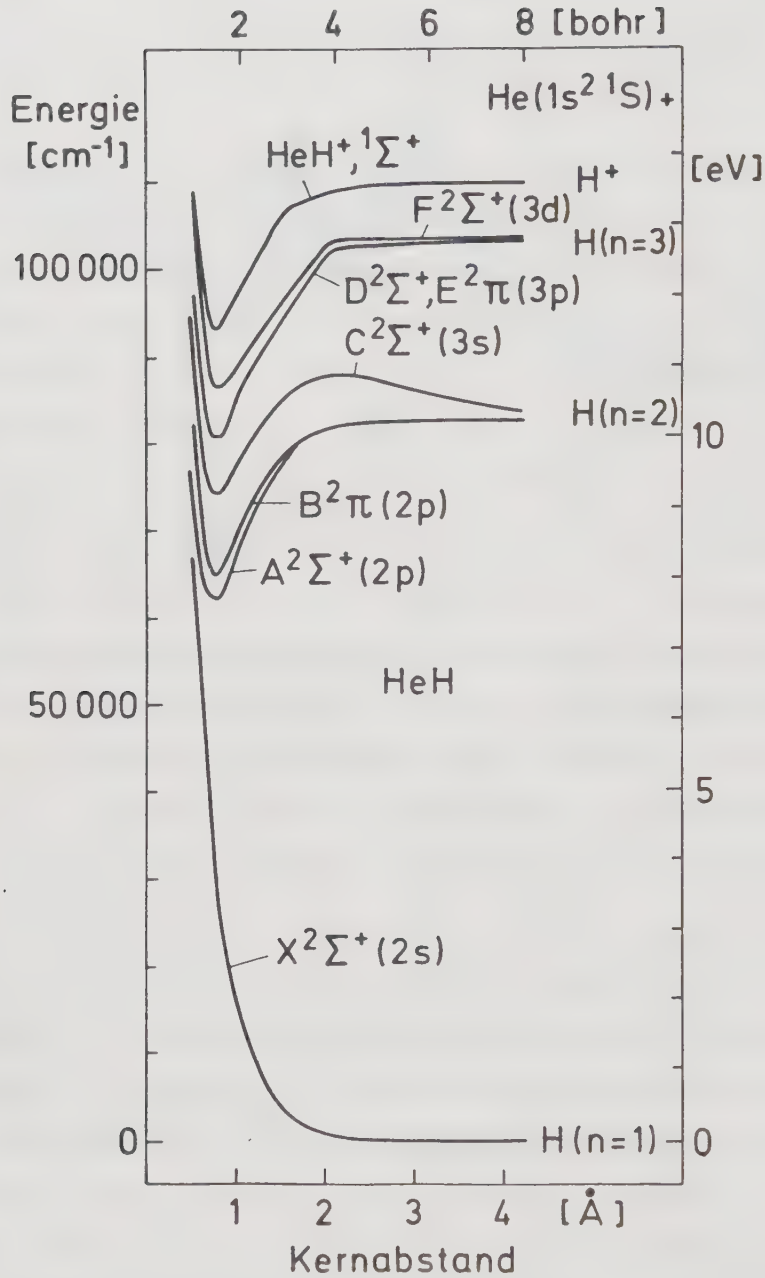


Abb. 3.3: Potentialkurven von HeH /3.4/ und HeH⁺ /3.37/.
In Klammern sind die Orbitale des "united atom" angegeben, auf der rechten Seite die der getrennten Atome.

3.4 Die HeH-Banden zwischen 6500 Å und 9000 Å

In diesem Kapitel werden alle HeH-Banden diskutiert, die bereits vollständig gedeutet werden konnten. Es zeigte sich, daß sie alle zu demselben elektronischen Übergang gehören, nämlich zu $C \rightarrow A$. Die (O-O)-Bande wurde für alle vier Isotopenmischungen beobachtet. Ihre Rotationsstruktur wird in Kapitel 3.4.1 analysiert, nachdem dort einige spektroskopische Bezeichnungen definiert worden sind. Da für vier verschiedene Isotopenmischungen Molekülkonstanten bestimmt werden, können daraus im folgenden Kapitel 3.4.2 Gleichgewichtsmolekülkonstanten abgeleitet werden.

10 - 50mal schwächer als die (O-O)-Banden sind andere Schwingungsübergänge des (C-A)-Systems, die bei den Heliumdeuteriden beobachtet werden konnten. Sie werden in Kapitel 3.4.3 analysiert. Alle Unregelmäßigkeiten, die in den Linienintensitäten des (C-A)-Systems auftreten, werden im Kapitel 3.4.4 als Prädissoziationseffekte gedeutet.

3.4.1 Rotationsanalyse der (O-O)-Banden

In Born-Oppenheimer-Näherung setzt sich die Gesamtenergie T eines Moleküls zusammen aus der elektronischen Energie T_e , der Vibrationsenergie G und der Rotationsenergie F . (Hier und im folgenden werden dieselben Bezeichnungen verwendet wie bei Herzberg /3.35/):

$$T = T_e + G + F \quad (3.3)$$

Bei zweiatomigen Molekülen hängt die Schwingungsenergie nur von der Quantenzahl v ab und wird nach Potenzen von $(v+1/2)$ entwickelt:

$$G(v) = \omega_e (v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2 + \omega_e y_e (v+1/2)^3 + \dots \quad (3.4)$$

Der erste Term ist die harmonische Näherung, die folgenden sind anharmonische Korrekturen.

In ähnlicher Weise wird die Rotationsenergie nach der Quantenzahl J entwickelt, die den Gesamtdrehimpuls ohne Spin angibt:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots \quad (3.5)$$

Der erste Term entspricht der Rotationsenergie eines starren Rotators, die weiteren sind Korrekturen dazu (Zentrifugalverzerrung). Die Rotationskonstanten B_v , D_v , H_v werden über eine Molekülschwingung gemittelt und hängen deshalb von v ab. Die entsprechenden Entwicklungen für B_v und D_v lauten:

$$B_v = B_e - \alpha_e (v+1/2) + \dots \quad (3.6)$$

$$D_v = D_e + \beta_e (v+1/2) + \dots \quad (3.7)$$

Man verwendet für den oberen Zustand einfach gestrichene Größen, für den unteren doppelt gestrichene. Bei einem elektronischen Übergang bezeichnet man die Differenz der vibronischen Energien als Bandenursprung oder Nulllinie ν_0 (oder $\nu_{v',v''}$, falls man v' und v'' kennt):

$$\nu_0 = \nu_e + G'(v') - G''(v'') \quad (3.8)$$

$\nu_e = T'_e - T''_e$ ist die elektronische Übergangsfrequenz.

Für die Wellenzahlen ν der Linien, die die Rotationsstruktur eines elektronischen Übergangs bilden, gilt dann:

$$\nu = \nu_0 + F'_v(J') - F''_v(J'') \quad (3.9)$$

(Am Index v werden die Striche weggelassen.)

Für den einfachsten elektronischen Übergang, einen $(\Sigma-\Sigma)$ -Übergang, gilt die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$. Daher hat die Bande zwei Zweige (P- und R-Zweig):

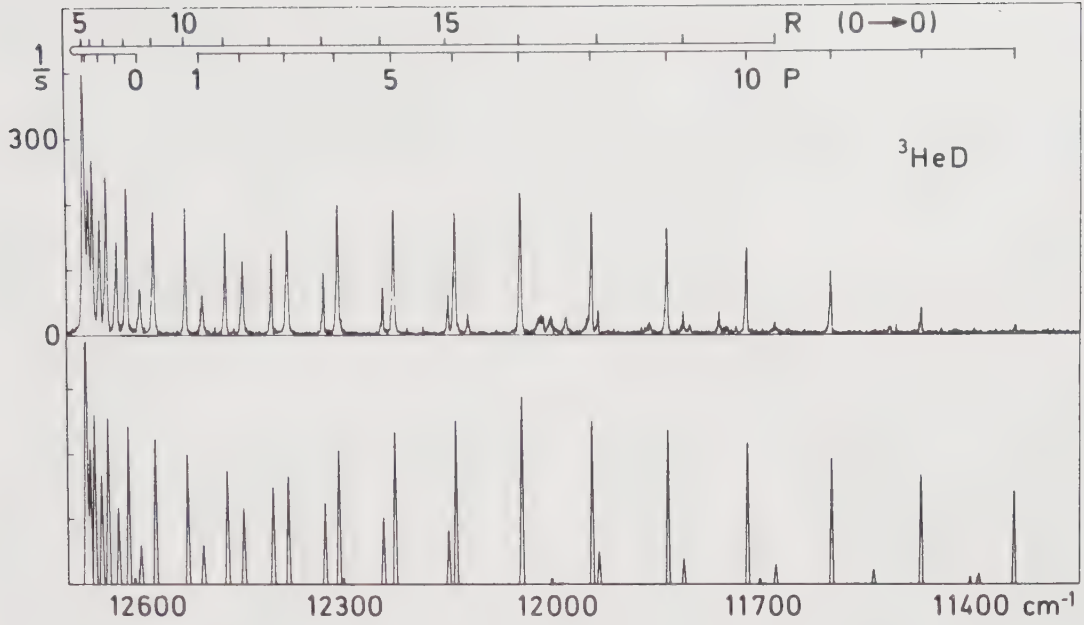


Abb. 3.4: Emissionsspektrum von ^3HeD bei $8000 \text{ \AA}$ (Auflösung $2 \text{ \AA}$). Der neutralisierte Strahl wurde 5 mm nach dem Kalium-Ofen beobachtet. Die Zuordnungen der Linien sind über dem gemessenen Spektrum angegeben. Die Computersimulation (untere Hälfte) wurde mit den Konstanten aus Tabelle 3.5 durchgeführt.

$$P(J) = \nu_0 + F'_V(J-1) - F''_V(J) \quad (3.10)$$

$$R(J) = \nu_0 + F'_V(J+1) - F''_V(J) \quad (3.11)$$

Abbildung 3.4 zeigt ein Spektrum bei $8000 \text{ \AA}$, wie es nach Neutralisation von $^3\text{HeD}^+$ mit K erhalten wurde. Es gehört eindeutig zu einem $(\Sigma-\Sigma)$ -Übergang, von dem die Linien $R(0)$ bis $R(20)$ und $P(1)$ bis $P(13)$ beobachtet wurden (Tabelle 3.1). Zur Bestimmung der Molekülkonstanten bildet man zweckmäßigerweise die Kombinationsdifferenzen

$$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1) = F''_V(J+1) - F''_V(J-1) \quad (3.12a)$$

$$\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J) = F'_V(J+1) - F'_V(J-1) \quad (3.12b)$$

Tabelle 3.1:

Beobachtete Linien und Kombinationsdifferenzen der (0-0)-Bande des (C-A)-Systems von ^3HeD (in cm^{-1})

J	R(J)	P(J)	$\Delta_2 F'(J) = \frac{\Delta_2 F'(J)}{4(J+1/2)}$	$\Delta_2 F''(J) = \frac{\Delta_2 F''(J)}{4(J+1/2)}$
0	12588,7			
1	12622,0	12499,2	122,8	20,47
2	12645,9	12440,7	205,2	20,52
3	12662,2	12376,6	285,6	20,40
4	12668,7	12304,4	364,3	20,24
5	12668,7	12224,0	444,7	20,21
6	12656,2	12136,8	519,4	19,98
7	12636,2	12042,5	593,7	19,79
8	12607,3	11940,1	667,2	19,62
9	12568,9	11832,4	736,5	19,38
10	12522,9	11718,3	804,6	19,16
11	12465,6	11598,6	867,0	18,85
12	12399,0	11470,2	928,8	18,58
13	12325,0	11337,3	987,7	18,29
14	12240,0			
15	12146,3			
16	12042,5			
17	11931,0			
18	11809,4			
19	11678,4			
20	11537,9 [§]			

[§] nicht für den Fit verwendet

Sie hängen nur noch vom unteren bzw. oberen Zustand ab. Unter Vernachlässigung höherer Rotationskonstanten ist $\Delta_2 F(J) = 4B_v(J+1/2)$. Teilt man die Kombinationsdifferenzen durch $4(J+1/2)$, so erhält man näherungsweise die B-Konstanten für den oberen bzw. unteren Zustand. Für kleine J ergibt sich aus Tabelle 3.1 $B' \approx 20,5 \text{ cm}^{-1}$, $B'' \approx 24,6 \text{ cm}^{-1}$. Aus der Abnahme der $\Delta_2 F(J)$ mit wachsendem J kann man die Zentrifugalkonstante D_v bestimmen.

Die Bestimmung der Molekülkonstanten aus den Kombinationsdifferenzen ist zwar sehr einfach, hat aber den Nachteil, daß eine beobachtete Linienposition nur dann verwendet werden kann, wenn die entsprechende Linie zur Bildung der Kombinationsdifferenz ebenfalls beobachtet wurde. Für die endgültige Bestimmung der Molekülkonstanten wurde deshalb ein Fitprogramm geschrieben, mit dem nach der Methode der kleinsten Quadrate mehrere Parameter direkt an alle beobachteten Linienpositionen angepaßt werden konnten. Außerdem berechnete das Programm Standardabweichungen für die Parameter.

Es zeigte sich, daß alle beobachteten Linienpositionen innerhalb der Meßgenauigkeit (ca. 1 Å bzw. $1-2 \text{ cm}^{-1}$, bedingt durch die Reproduzierbarkeit der Gitterstellung des Monochromators) durch fünf Parameter erklärt werden können: dem Bandenursprung ν_0 und den Rotationskonstanten B'_v , D'_v , B''_v , D''_v . Sie sind in Tabelle 3.5 angegeben. (In den Tabellen werden schon die Bezeichnungen verwendet, die sich später aus der Zuordnung der elektronischen und vibratorischen Zustände ergeben.) Die Fehlerangaben (in Klammern) für die letzten Stellen entsprechen drei Standardabweichungen des Fits und enthalten auch einen Fehler für die Reproduzierbarkeit der Wellenlängeneinstellung ($1-2 \text{ cm}^{-1}$ für ν_0 , $0,1 \%$ für B und D).

An die beobachteten Linienintensitäten ließ sich eine effektive Rotationstemperatur T anpassen. Die Intensität I (in Photonen/s) einer Linie mit der Frequenz ν läßt sich schreiben als (/3.35/)

$$I = C \nu^3 S_J e^{-F'_v(J')hc/kT} \quad (3.13)$$

C ist eine Proportionalitätskonstante, J' ist die Rotationsquantenzahl des emittierenden Niveaus, und die Linienstärke S_J ist durch die Hönl-London-Formeln gegeben. Für $T = 3100$ K gibt (3.13) am besten die beobachtete Intensitätsverteilung wieder. Diese hohe Rotationsanregung der Moleküle hat wahrscheinlich ihre Ursache darin, daß in der Ionenquelle Heliumhydrid-Ionen in hohen Rotationszuständen gebildet werden (s. Kap. 3.2). Mit dieser Temperatur und den Molekülkonstanten aus Tabelle 3.5 wurde dann ein Spektrum simuliert (Abb. 3.4), das sehr gut mit dem gemessenen übereinstimmt. Nur am langwelligen Ende sind die berechneten Linienintensitäten größer als die gemessenen, weil bei den gemessenen Spektren nicht die spektrale Empfindlichkeit des Nachweissystems berücksichtigt wurde, die zwischen $8000 \text{ \AA}$ und $9000 \text{ \AA}$ stark abfällt (bei der Bestimmung der Rotations-temperatur wurde die spektrale Empfindlichkeit berücksichtigt).

Das Spektrum von ^4HeD bei $8000 \text{ \AA}$ sieht ähnlich wie das von ^3HeD aus. An die beobachteten Linien in Tabelle 3.2 wurden die Molekülkonstanten in Tabelle 3.5 angepaßt. Schwieriger war die Zuordnung der Linien bei der äquivalenten Bande von ^4HeH : wie Abb. 3.5a zeigt, haben die Linienintensitäten nicht den üblichen glatten Verlauf: $R(9)$, $R(10)$, $R(11)$ und $R(14)$ sind im Vergleich zu den anderen Linien zu stark. Die Zuordnung der Linien gelang erst, nachdem aus den Molekülkonstanten für ^3HeD mit Hilfe der Isotopenrelationen (s. S. 40) vorläufige Molekülkonstanten berechnet wurden, mit denen dann ein Spektrum simuliert wurde. Mit dieser Hilfe waren die Zuordnungen eindeutig (Tabelle 3.3), und eine Variation der Molekülkonstanten um wenige Prozent ergab eine vollständige Anpassung an das gemessene Spektrum. Bei der Simulation in Abb. 3.5 (und den weiteren Simulationen in dieser Arbeit) wurde mit 3000 K eine ähnliche Rotations-temperatur gewählt, wie für ^3HeD bestimmt wurde. Wie in Kap. 3.4.4 diskutiert wird, ist Prädissoziation für die anormale Intensitätsverteilung verantwortlich. Das entsprechende ^3HeH -Spektrum (Tabelle 3.4) zeigt eine ähnliche Struktur wie das von ^4HeH .

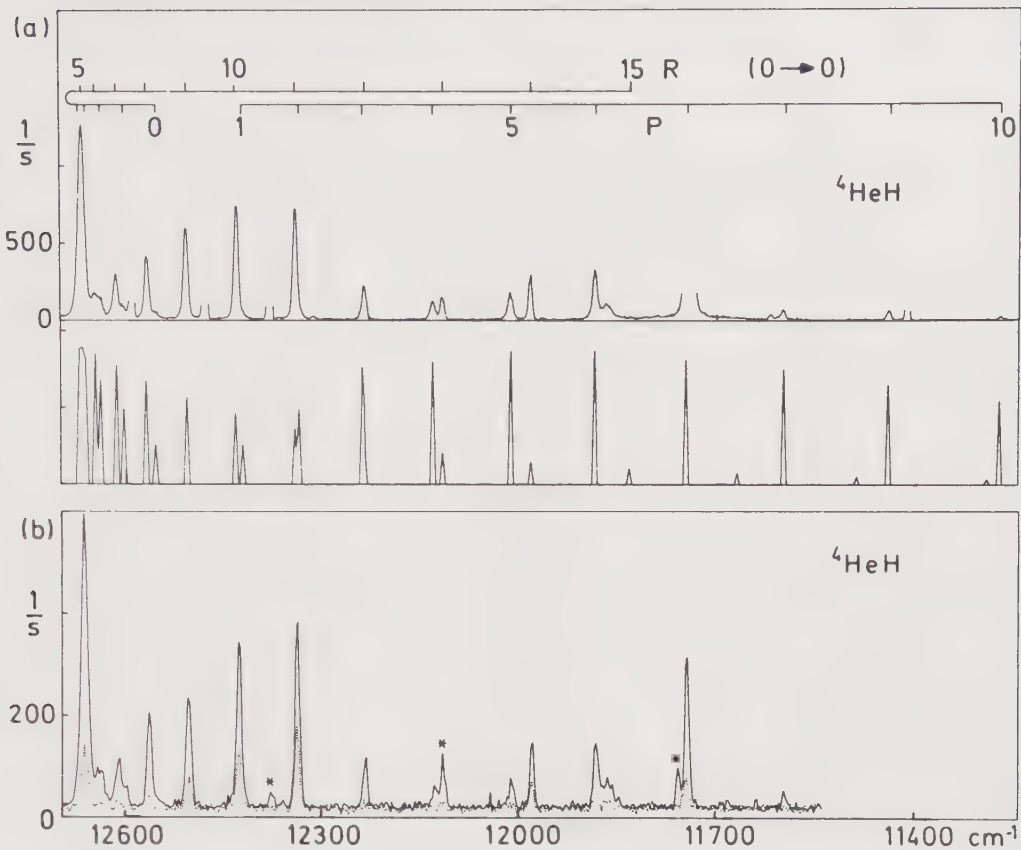


Abb. 3.5: (a) Emissionsspektrum von ${}^4\text{HeH}$ bei $8000 \text{ \AA}$ (Auflösung $4 \text{ \AA}$), beobachtet 5 mm nach dem Ladungsaustausch von ${}^4\text{HeH}^+$ mit Cs. Cs-Linien wurden in der Abbildung weggelassen. Die Computersimulation wurde mit den Konstanten aus Tabelle 3.5 durchgeführt.

(b) Spektrum von ${}^4\text{HeH}$, wie es 5 mm (durchgezogene Linie) und 15 mm (gepunktete Linie) nach der Ladungsaustauschreaktion mit K emittiert wird. Deutlich sind die unterschiedlichen Lebensdauern für verschiedene Rotationsniveaus zu erkennen (s. Kap. 3.4.4). Linien, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, stammen zumindest teilweise von angeregten Kaliumatomen.

Tabelle 3.2:

Beobachtete Linien der (0-0)-Bande des (C-A)-Systems
von ^4HeD (in cm^{-1})

J	P(J)	R(J)
0		12596,9
1	12514,5	12625,8
2	12463,5	12647,3
3	12404,4	12661,8
4	12338,9	12666,8
5	12267,3	12666,8
6	12186,6	12657,0
7	12102,9	12639,3
8	12010,2	12614,2
9	11911,2	12581,7
10	11807,2	12538,5
11	11697,0	12487,5
12	11582,0	12430,2
13	11460,2	12361,9
14	11333,0*	12287,3
15		12202,4
16		12112,5
17		12015,8
18		11911,2 [#]
19		11795,7
20		11671,5*

* schwache Linie, etwas unsicher

[#] unter P(9)

Tabelle 3.3:

Beobachtete Linien der (0-0)-Bande des (C-A)-Systems
von ^4HeH (in cm^{-1})

J	R(J)	P(J)
0	12549,1*§	
1	12598,6*§	#
2	12633,9*§	
3	} 12661,1 §	
4		12126,5
5		12009,3
6	12642,2	11881,3
7	12609,9	11743,5
8	12562,6	11596,8
9	12503,3	11438,2
10	12425,8	11272,9
11	12336,3	11101,6*
12	12232,0	
13	12112,2	
14	11978,7	

* schwache Linie, etwas unsicher

P(1) - P(3) unter R(10) - R(12)

§ nicht für den Fit verwendet

Tabelle 3.4:

Beobachtete Linien der (0-0)-Bande des (C-A)-Systems
von ^3HeH (in cm^{-1})

J	R(J)	P(J)
0	12544,7*§	
1	12594,2*	
2		
3	} 12262,6 §	12206,4 #§
4		12094,2
5		11968,5
6	12641,5	11832,6
7	12605,2*	11687,2
8	12555,5	11530,0
9	12490,5	
10	12408,2	
11	12313,3	
12	12206,4 #§	
13	12073,2	

* schwache Linie, etwas unsicher

nur mit schlechter Auflösung beobachtet

§ nicht für den Fit verwendet

In Tabelle 3.5 sind für alle vier Isotopenmischungen die Molekülkonstanten für die Bande bei 8000 Å zusammengestellt.

Tabelle 3.5:

Molekülkonstanten für die $(v=0)$ -Niveaus des C- und A-Zustandes von HeH. Die Fehlerangaben in Klammern sind im Text erläutert. Alle Angaben sind in cm^{-1} , nur μ ist in amu angegeben und ρ (s. Gl. 3.14) ist dimensionslos.

	^3HeH	^4HeH	^3HeD	^4HeD
μ	0,75540	0,80511	1,2076	1,3398
ρ	1,03238	1	0,81652	0,77519
ν_{OO}	12478,5 (35)	12489 (5)	12548,4 (26)	12559,9 (31)
B'_O	32,39 (15)	30,41 (15)	20,51 (8)	18,45 (11)
B''_O	38,87 (17)	36,50 (21)	24,60 (8)	22,16 (11)
$D'_O \cdot 10^3$	15,3 (12)	13,35 (60)	6,12 (20)	4,76 (27)
$D''_O \cdot 10^3$	16,4 (16)	14,19 (89)	6,53 (25)	5,16 (34)
B'_O/ρ^2	30,39 (14)	30,41 (13)	30,76 (9)	30,70 (18)
B''_O/ρ^2	36,47 (16)	36,50 (17)	36,90 (9)	36,88 (18)
$D'_O \cdot 10^3/\rho^4$	13,5 (11)	13,35 (60)	13,77 (45)	13,18 (75)
$D''_O \cdot 10^3/\rho^4$	14,4 (14)	14,19 (89)	14,69 (56)	14,29 (94)

3.4.2 Isotopenrelationen und elektronische Zuordnungen

Da man die Molekülkonstanten für vier verschiedene reduzierte Massen kennt, kann man jetzt auf unendliche Masse extrapolieren, d.h. verschwindende Schwingungsamplitude der Atome um ihre Gleichgewichtsposition. Die so erhaltenen Gleichgewichtskonstanten sind nicht mehr über den Schwingungszustand gemittelt und hängen direkt mit der Form der Potentialkurve zusammen. Für die Berechnungen definiert man als dimensionslosen Massenparameter ρ die Wurzel aus dem Verhältnis der reduzierten Massen:

$$\rho = (\mu/\mu^i)^{1/2} \quad (3.14)$$

Die Molekülkonstanten für das isotopiierte Molekül (Index i) hängen dann mit denen des "normalen" Moleküls (hier: ^4HeH , ohne Index) folgendermaßen zusammen:

$$\omega_e^i = \rho \omega_e ; \quad \omega_e^i x_e^i = \rho^2 \omega_e x_e \quad (3.15)$$

$$B_e^i = \rho^2 B_e ; \quad \alpha_e^i = \rho^3 \alpha_e \quad (3.16a)$$

$$D_e^i = \rho^4 D_e ; \quad \beta_e^i = \rho^5 \beta_e \quad (3.16b)$$

Die Relation für ω_e spiegelt beispielsweise nur die Formel $(k/m)^{1/2}$ für die Schwingungsfrequenz eines Körpers mit der Masse m an einer Feder mit der Kraftkonstanten k wieder. Man beachte, daß sich die Isotopenrelationen für die Rotationskonstanten auf einen völlig schwingungslosen Zustand beziehen (Index e), bei dem die Atome genau den Abstand r_e haben, an dem die Potentialkurve ihr Minimum hat. Schon die Nullpunktsschwingung bedeutet eine Korrektur (s. Gl. (3.6) und (3.7)).

Die geringe Isotopieverschiebung der Bandenursprünge ν_{00} (Tabelle 3.5) beweist, daß die Schwingungsenergien im oberen und unteren Zustand fast gleich sind. Man kann

näherungsweise die Differenz der Schwingungsenergien ausrechnen: In harmonischer Näherung ($\omega_e x_e = 0$ in Gl. 3.4) folgt aus Gl. (3.8) $\nu_0^i = \nu_e + \rho (G'(v') - G''(v''))$. Trägt man die ν_0 aus Tabelle 3.5 für die verschiedenen Isotopenmischungen gegen ρ auf, so erhält man* $\nu_e = 12808 (30) \text{ cm}^{-1}$ und für die Differenz der Schwingungsenergien im oberen und unteren Zustand $319 (30) \text{ cm}^{-1}$. Dies ist gerade der Unterschied der Nullpunktsenergien, wenn man annimmt, daß in beiden Zuständen keine Schwingung angeregt ist. Diese Annahme ist deshalb sinnvoll, weil bei Rydberg-Molekülen die Bindungslängen in allen Zuständen ähnlich sind und aufgrund der Franck-Condon-Faktoren ($v-v$)-Banden am stärksten sein sollten. Höhere v -Niveaus sind aber eher weniger besetzt (s. Kap. 3.2) und können auch instabil sein. Diese vorläufige Zuordnung wird später noch voll bestätigt. ν_e gibt den Abstand der Potentialkurvenminima an und ist deshalb ein wichtiger Parameter für den Vergleich mit Potentialkurvenrechnungen.

Setzt man die Isotopenrelationen (Gl. 3.15 und 3.16) in Gl. (3.6) ein, so erhält man

$$B_v^i / \rho^2 = B_e - \rho \alpha_e (v + 1/2) \quad (3.17)$$

Trägt man B_O^i / ρ^2 und $B_O^{i''} / \rho^2$ aus Tabelle 3.5 gegen ρ auf, so erhält man mit $v = 0$ für B_e und α_e die Werte in Tabelle 3.6. Dort finden sich auch die Werte für die Gleichgewichtskernabstände r_e , die aus $B_e = h/8\pi^2 c \mu r_e^2$ folgen. r_e gibt den Abstand an, bei dem die Potentialkurve für den elektronischen Zustand ihr Minimum hat. Da die vier Werte für

* Die Fehlerangaben für ν_e und $G'(v') - G''(v'')$ enthalten 20 cm^{-1} aufgrund der Vernachlässigung anharmonischer Terme. ν_e würde sich um 20 cm^{-1} ändern, wenn man $(\omega_e'' x_e'' - \omega_e' x_e')$ $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ ansetzt, was eher hoch geschätzt ist.

$D_O^{i'}/\rho^4$ bzw. $D_O^{i''}/\rho^4$ aus Tabelle 3.5 im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind, ist $B_e \approx 0$ (s. Gl. 3.7). Aus der Kratzer-Relation (s. /3.35/)

$$D_e = 4 B_e^3 / \omega_e^2 \quad (3.18)$$

kann man noch die Schwingungsfrequenzen im oberen und unteren Zustand abschätzen und erhält $\omega_e' = 3119 \text{ (250) cm}^{-1}$ und $\omega_e'' = 3980 \text{ (250) cm}^{-1}$ für ${}^4\text{HeH}$.

Hieraus ergibt sich als Differenz der Nullpunktsenergien $430 \text{ (170) cm}^{-1}$, was innerhalb des großen Fehlers mit dem weiter oben bestimmten Wert übereinstimmt.

In Tabelle 3.6 werden die Gleichgewichtskonstanten für ${}^4\text{HeH}$ mit denen von ${}^4\text{HeH}^+$ verglichen. Die Ähnlichkeit der Molekülkonstanten bestätigt, daß bei Rydbergzuständen die Form der Potentialkurve der des Ions sehr ähnlich ist.

Für die Zuordnung der elektronischen Zustände werden die Potentialkurvenrechnungen von Theodorakopoulos et al. /3.4/ verwendet (s. Abb. 3.3). Für einen $(\Sigma \rightarrow \Sigma)$ -Übergang nahe 8000 Å gibt es zwei Kandidaten: $F \rightarrow C$ und $C \rightarrow A$. Die zweite Möglichkeit ist aus drei Gründen wahrscheinlicher: Erstens wird beim Ladungsaustausch der tiefer liegende C-Zustand wegen des um $1,5 \text{ eV}$ kleineren Energiedefekts stärker bevölkert (s. Kap. 4.9.1). Zweitens sind die berechneten Bindungslängen (aus Fig. 1 von Ref. /3.4/ oder Abb. 3.3) ungefähr $0,82 \text{ Å}$ für die Zustände F und C und etwa $0,76 \text{ Å}$ für den A-Zustand. Mit der Zuordnung $C \rightarrow A$ stimmen die gemessenen und berechneten Bindungslängen r_e gut überein. Drittens paßt die niedrigere Bindungsenergie des C-Zustands (s. Abb. 3.3) besser zu den beobachteten Prädissoziations-effekten (s. Kap. 3.4.4).

Tabelle 3.6:

Gleichgewichtskonstanten für ^4HeH , die mit Hilfe der Isotopenrelationen aus den (0-0)-Banden des (C-A)-Systems abgeleitet wurden. Die Konstanten für HeH^+ stammen aus /3.36/. ω_e wurde mit der Kratzer-Relation $\omega_e^2 = 4 B_e^3 / D_e$ abgeschätzt. Alle Angaben sind in cm^{-1} , nur r_e ist in Å angegeben.

	C	A	$\text{HeH}^+ (v=0)$
ν_e	12808 (30)		-
B_e	31,9 (8)	38,3 (6)	33,56
α_e	2,9 (17)	3,6 (13)	2,72
r_e	0,810 (8)	0,739 (11)	0,790
$D_e \cdot 10^3$	13,4 (4)	14,5 (4)	16,2
ω_e	3119 (250)	3980 (250)	3054

3.4.3 Schwingungsstruktur des elektronischen (C-A)-Übergangs

Abbildung 3.6 zeigt das Spektrum von ^3HeD bei 6800 Å. Es handelt sich hierbei ebenfalls um einen ($\Sigma \rightarrow \Sigma$)-Übergang. 27 Linien konnten zugeordnet werden (Tabelle 3.7). Neben der etwas unregelmäßigen Intensitätsverteilung fällt das Fehlen der Linien R(9) und P(11) auf. Da beide Linien vom ($J' = 10$)-Niveau ausgehen, bestätigt dies die vorgenommene Numerierung und bedeutet, daß dieser eine Zustand instabil ist. Alle Linienpositionen in Tabelle 3.7 konnten durch 5 Molekülkonstanten ausgedrückt werden. Die Werte für ν_0' , B_V' und D_V' finden sich in Tabelle 3.11 (dort mit ν_{10}' , B_1' und D_1' bezeichnet), für B_V'' und D_V'' ergab sich $24.55 (13) \text{ cm}^{-1}$ bzw. $6,32 (32) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Da B_V'' und D_V''

Tabelle 3.7:

Beobachtete Linien und Kombinationsdifferenzen der
(1-0)-Bande des (C-A)-Systems von ^3HeD (in cm^{-1})

J	R(J)	P(J)	$\Delta_2 F'(J) =$ $R(J) - P(J)$	$\Delta_2 F''(J) =$ $R(J-1) - P(J+1)$
0	14767,5			
1	14795,7	14679,1	116,6	145,3
2	14812,1	14622,2	189,9	245,0
3	14817,2	14550,7	266,5	342,7
4	14809,8	14469,4	340,4	438,2
5	14791,6	14379,0	412,6	533,8
6	14760,9	14276,0	484,9	624,1
7	14717,2	14167,5	549,7	715,6
8	14665,0	14045,3	619,7	803,3
9		13913,9		888,7
10	14522,8	13776,3	746,5	
11	14435,2			1049,2
12	14335,0	13473,6	861,4	1127,2
13	14222,9	13308,0	914,9	1200,9
14		13134,1		
15		12951,3		

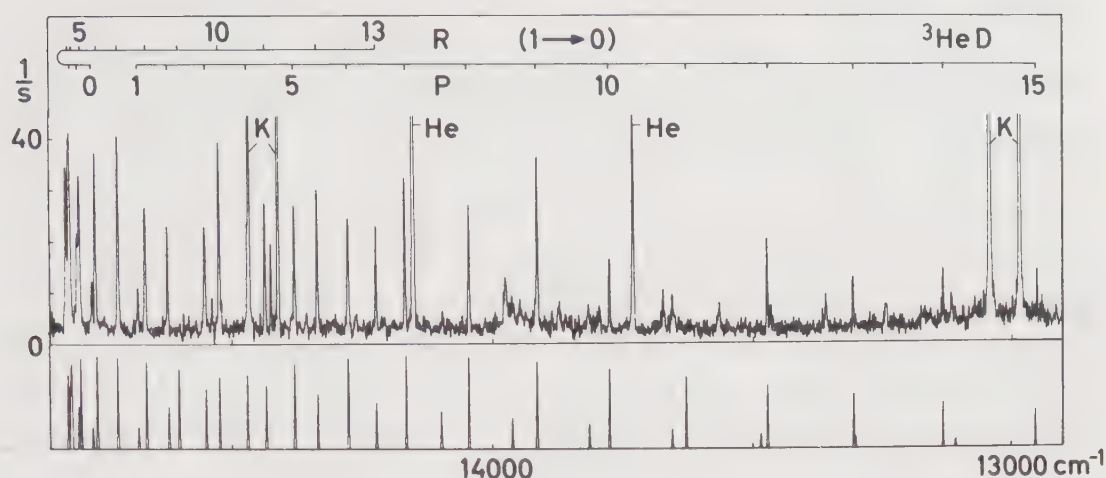


Abb. 3.6: Emissionsspektrum von ^3HeD bei $6800 \text{ \AA}$ (Auflösung $1,2 \text{ \AA}$) nach Ladungsaustausch mit K. Der Vergleich mit der Computersimulation zeigt deutlich das Fehlen von R(9) und P(11) sowie den Abbruch des R-Zweiges nach R(13).

innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten aus der $8000 \text{ \AA}$ -Bande (Tabelle 3.5) übereinstimmen, haben beide Banden anscheinend denselben unteren Zustand. Mit Hilfe der Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F''(J)$ in den Tabellen 3.1 und 3.7 läßt sich dies überprüfen: Wie im vorigen Kapitel erklärt, kann man die B- und D-Konstanten durch entsprechende Mittelung über $\Delta_2 F''(J)$ erhalten. Haben aber zwei Banden denselben unteren Zustand, so müssen nicht nur diese Mittelwerte gleich sein, sondern es müssen die $\Delta_2 F''(J)$, die nach Gl. (3.12) Abstände zwischen Rotationsniveaus des unteren Zustands sind, für alle J übereinstimmen. Da dies innerhalb der Meßgenauigkeit ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ für $\Delta_2 F$) erfüllt ist, haben beide Banden mit Sicherheit denselben unteren Zustand.

Für das analoge Band von ^4HeD gilt dasselbe. Das Fitprogramm ergibt für die Linien in Tabelle 3.8 die Molekülkonstanten in Tabelle 3.11. In dieser Bande fehlen keine Linien. Für

Tabelle 3.8:

Beobachtete Linien der (1-0)-Bande des (C-A)-Systems
von ^4HeD (in cm^{-1})

J	P(J)	R(J)
0		14674,0 §
1	14596,6	14698,2
2	14541,9	14713,1
3	14477,5	14718,9
4	14407,9 §	14713,1
5	14323,4	14698,2
6	14233,5	14674,0 §
7	14133,0	14635,8
8	14025,2	14590,5
9	13907,3	14532,1
10	13783,2	14466,1 §
11	13648,8	14387,9
12	13507,9	14297,2
13	13359,0	14200,8
14	13204,1	14089,1
15	+	13968,1 *
16	12866,7 *	

+ überlagert

* schwache Linie, etwas unsicher

§ nicht für den Fit verwendet

die Zuordnung des oberen Zustands wird für beide Isotopenmischungen die Differenz ($\nu_{10} - \nu_{00}$) der Ursprünge der Banden bei 6800 Å und 8000 Å gebildet, und man erhält $2181,7 \text{ cm}^{-1}$ für ^3HeD und $2079,6 \text{ cm}^{-1}$ für ^4HeD . Das Verhältnis 1,049 ist fast genau die Wurzel aus dem Verhältnis der reduzierten Massen (1,053). Da dies die Isotopenrelation für Schwingungsfrequenzen ist (Gl. 3.15) und man aufgrund der Abschätzung mit der Kratzer-Relation (3.18) für HeD Schwingungsfrequenzen zwischen 2000 und 3000 cm^{-1} erwartet, kann man mit Sicherheit den Banden bei 6800 Å den Übergang $(C, v' = 1) \rightarrow (A, v'' = 0)$ zuordnen. Die geringe Abweichung von der Isotopenrelation für ω_e wird später durch einen anharmonischen Term erklärt. Für ^4HeH und ^3HeH wurden keine analogen Banden beobachtet.

In Abb. 3.4, die die (0-0)-Bande von ^3HeD zeigt, fallen einige schwache Linien bei 12000 cm^{-1} auf, in Abb. 3.6, wo die (1-0)-Bande zu sehen ist, Linien bei 14000 cm^{-1} . Die Positionen stimmen etwa mit erwarteten (1-1)- bzw. (2-1)-Banden überein. Aufgrund der breiten Struktur und der geringen Anzahl dieser Linien war eine direkte Zuordnung nicht möglich. Mit Hilfe der bereits bekannten Molekülkonstanten und den Isotopenrelationen wurden die Rotationskonstanten für die (1-1)- und (2-1)-Bande abgeschätzt und die entsprechenden Spektren simuliert. Daraus ergaben sich eindeutig die Zuordnungen in den Tabellen 3.9 und 3.10.

An die Werte für die (1-1)-Bande in Tabelle 3.9 wurden dann ν_C , B'_V , B''_V , D'_V und D''_V angepaßt. Für B'_V und D'_V ergaben sich innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Werte wie bei der (1-0)-Bande, was die Zuordnung bestätigte. Es wurden daraufhin die etwas genauer bestimmten Werte B'_1 und D'_1 aus der (1-0)-Bande im Fit an die (1-1)-Bande festgehalten und nur noch ν_{11} , B''_1 und D''_1 bestimmt (Tabelle 3.11). Die Fehlergrenzen in Tabelle 3.11 enthalten neben drei Standard-

Tabelle 3.9:

Beobachtete Linien der (1-1)-Bande des (C-A)-Systems
von ^3HeD (in cm^{-1}).

J	R(J)	P(J)
0	#	
1	#	#
2	#	11810,4 *
3	} 12014,3 §	11747,4
4		11678,4 *
5		#
6	11999,8	11515,0 §
7	11976,3	
8	11944,3 *	
9		
10	11857,3	
11	11799,4	
12	11733,4	
13	11659,4	

* teilweise überlagert

wegen Überlagerung nicht beobachtbar

§ nicht für den Fit verwendet

Tabelle 3.10:

Beobachtete Linien der (2-1)-Bande des (C-A)-Systems
von ^3HeD (in cm^{-1})

J	R(J)	P(J)
0		
1	13961,4 #§	
2	} 13973,4 §	\$
3		\$
4	13961,4 #§	13655,4
5	13946,4	13566,4
6	\$	13466,9
7	13872,4	13360,9
8	13816,4	13244,5
9		13118,0
10	13673,4	\$

nicht aufgelöst

§ nicht für den Fit verwendet

\$ überlagert

Tabelle 3.11:

Molekülkonstanten (in cm^{-1}) für den C- und A-Zustand von HeD mit Schwingungsanregung. Die Werte für die schwingungslosen Zustände wurden zum Vergleich aus Tabelle 3.5 übernommen.

	^3HeD	^4HeD
ν_{00}	12548,4 (26)	12559,9 (31)
ν_{10}	14730,1 (33)	14639,5 (29)
ν_{11}	11911,3 (45)	
ν_{21}	13904 (6)	
B'_0	20,51 (8)	18,45 (11)
B'_1	19,09 (12)	17,31 (8)
B'_2	17,72 (27)	
B''_0	24,60 (9)	22,16 (11)
B''_1	23,22 (24)	
$D'_0 \cdot 10^3$	6,12 (20)	4,76 (27)
$D'_1 \cdot 10^3$	5,82 (37)	4,79 (18)
$D'_2 \cdot 10^3$	5,7 (10)	
$D''_0 \cdot 10^3$	6,53 (25)	5,16 (34)
$D''_1 \cdot 10^3$	6,68 (43)	

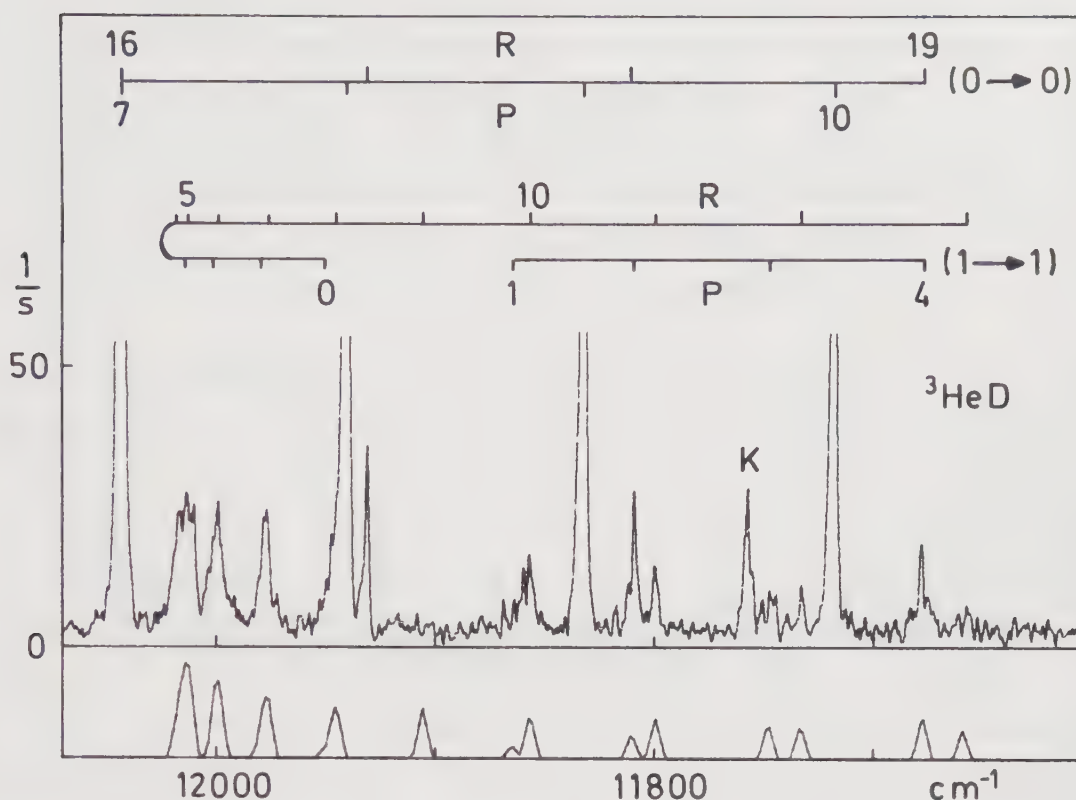


Abb. 3.7: Ausschnitt aus Abb. 3.4 mit Zuordnungen und Simulation der $(1-1)$ -Bande des (C-A) -Systems von ^3HeD . Deutlich sichtbar ist das Fehlen von $\text{R}(9)$ und die größere Linienbreite der $(1-1)$ -Bande im Vergleich zur $(0-0)$ -Bande (siehe auch Abb. 3.4).

abweichungen des Fits auch die Unsicherheit in den festgehaltenen Parametern B_1' und D_1' . Das Vorgehen bei der $(2-1)$ -Bande war ähnlich. B_1'' und D_1'' wurden von der $(1-1)$ -Bande übernommen und festgehalten, und es wurden nur noch ν_{21}' , B_2' und D_2' gefittet.

Simulationen der beiden Banden mit den Molekülkonstanten aus Tabelle 3.11 (Abb. 3.7 und 3.8) zeigen in den Linienpositionen vollständige Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren (als Rotationstemperatur wurde wieder 3000 K angenommen).

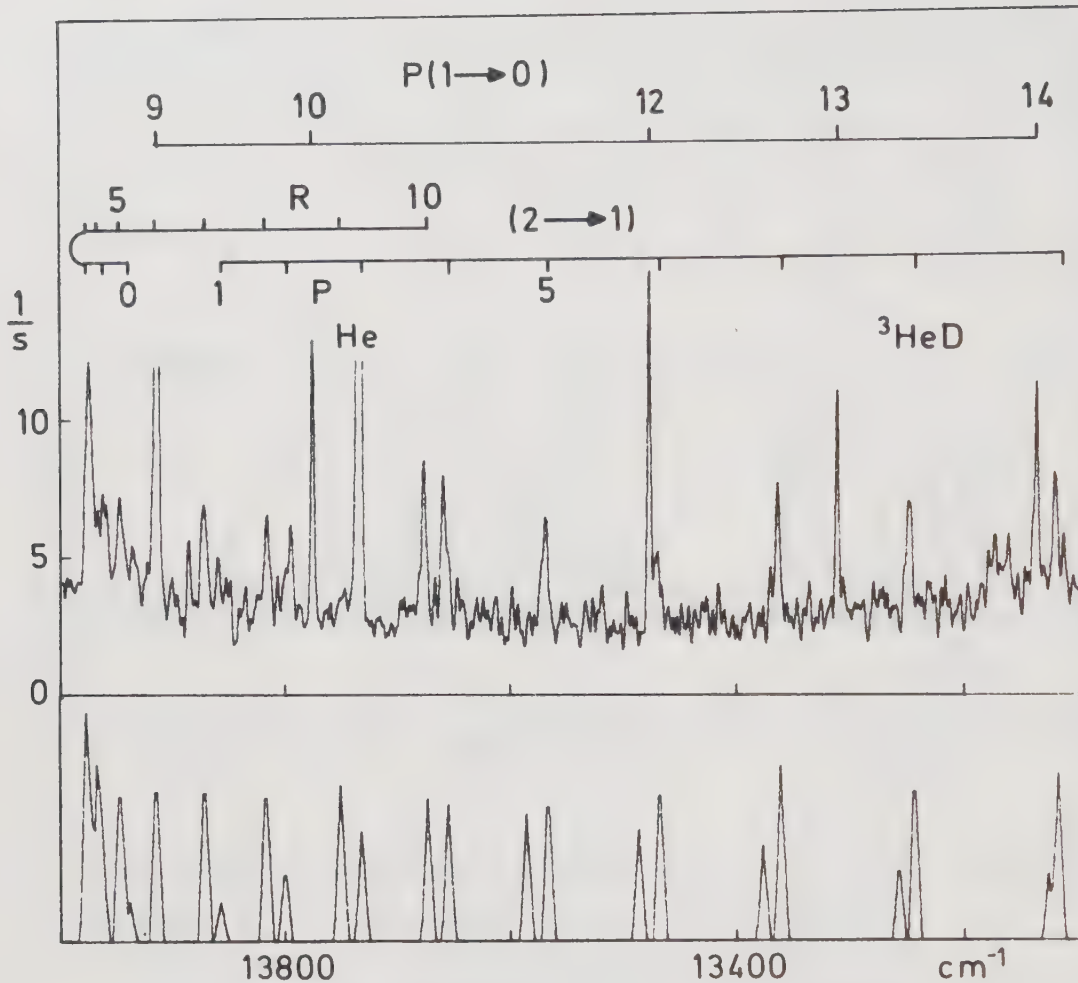


Abb. 3.8: Ausschnitt aus Abb. 3.6 mit Zuordnungen und Simulation der (2-1)-Bande des (C-A)-Systems von ^3HeD . Der R-Zweig bricht nach R(10) ab, außerdem fehlt R(9).

Das Fehlen von R(9) in der (1-1)-Bande ist eine weitere Bestätigung für die vorgenommene Zuordnung: da diese Linie auch in der (1-0)-Bande fehlt, führen beide beobachteten Banden zu der Schlußfolgerung, daß der ($v'=1, J'=10$)-Zustand instabil ist. Auch in der (2-1)-Bande ist R(9) nicht sichtbar, während R(8) und R(10) deutlich zu sehen sind (Abb. 3.8). Dies bedeutet, daß das ($J'=10$)-Niveau auch für $v'=2$ instabil ist.

Für ^4HeD wurde die (1-1)-Bande ebenfalls beobachtet, während die (2-1)-Bande in das Gebiet starker D_3 -Emission fällt, die wegen der Masseninterferenz von $^4\text{HeD}^+$ und D_3^+ unvermeidbar ist (s. Kap. 3.2). Bei den Hydriden ^3HeH und ^4HeH wurden keine (2-1)-Banden gesehen. Eventuell sind Strukturen bei 11827 cm^{-1} (^3HeH) und 11864 cm^{-1} (^4HeH , s. auch Abb. 3.5a) (1-1)-Bandenköpfe.

Die Molekülkonstanten in Tabelle 3.11 erlauben jetzt eine wesentlich genauere Bestimmung der Gleichgewichtsmolekülkonstanten als im vorigen Kapitel mit Hilfe der Isotopenrelationen. Für ^3HeD im C-Zustand haben die ersten beiden Vibrationsquanten die Energie $\nu_{10} - \nu_{00} = 2181,7\text{ (42) cm}^{-1}$ bzw. $\nu_{21} - \nu_{11} = 1992,7\text{ (75) cm}^{-1}$. Eine Anpassung von ω_e und $\omega_e x_e$ (Gl. 3.4 mit Vernachlässigung höherer Terme) ergibt die Werte in Tabelle 3.12. Für das erste Schwingungsquant im C-Zustand von ^4HeD berechnet man daraus mit Hilfe der Isotopenrelation (3.15) $2080,1\text{ cm}^{-1}$, beobachtet wurde $\nu_{10} - \nu_{00} = 2079,6\text{ cm}^{-1}$, was die Gültigkeit der Isotopenrelationen bestätigt (sie sind nur gültig für vernachlässigbare Kopplung zwischen elektronischen Zuständen). Für den unteren Zustand A kann nur die Energie des ersten Vibrationsquants $\nu_{10} - \nu_{11} = \omega_e'' - 2 \omega_e'' x_e'' = 2818,8\text{ cm}^{-1}$ angegeben werden.

Aus der Variation von B_v' und B_v'' mit v (Tabelle 3.11) kann man nach Gl. (3.6) B_e und α_e bestimmen. Sie sind mit den anderen Gleichgewichtskonstanten in Tabelle 3.12 zusammengefaßt. Die im vorigen Kapitel mit Hilfe der Isotopenrelationen aus den (0-0)-Banden abgeleiteten Konstanten (Tabelle 3.6) stimmen innerhalb ihrer wesentlich größeren Fehler mit den jetzt bestimmten überein.

Tabelle 3.12:

Gleichgewichtskonstanten für den C- und A-Zustand von HeH, abgeleitet aus den Daten in Tabelle 3.11. Die Konstanten für ${}^4\text{HeH}$ wurden mit Hilfe der Isotopenrelationen aus denen von ${}^3\text{HeD}$ berechnet. Alle Angaben sind in cm^{-1} , nur r_e ist in Å angegeben.

	${}^3\text{HeD}$	${}^4\text{HeD}$	${}^4\text{HeH}$
B'_e	21,21 (11)	19,02 (15)	31,81 (16)
B''_e	25,29 (15)		37,93 (22)
α'_e	1,40 (13)	1,14 (14)	2,57 (24)
α''_e	1,38 (25)		2,54 (46)
r'_e	0,811 (2)	0,813 (3)	0,811 (2)
r''_e	0,743 (2)		0,743 (2)
ω'_e	2370,7 (40)		2903,4 (50)
$\omega'_e x'_e$	94,5 (43)		142 (7)

3.4.4 Prädissoziation

Die in den vorigen Kapiteln vorgestellten Spektren geben nicht nur Auskunft über Molekülkonstanten von HeH (Schwingungsfrequenz, Bindungslänge u.a.), sondern lassen auch interessante Schlußfolgerungen über die Stabilität des Moleküls zu. Beim Vergleich der (0-0)-Banden von ^3HeD und ^4HeH (Abb. 3.4 und 3.5a) fällt die anormale Intensitätsverteilung der beobachteten Linien bei ^4HeH auf. Während sich beim ^3HeD die Intensität aller beobachteten Rotationslinien von $J = 0$ bis $J = 20$ durch Boltzmann- und Hönl-London-Faktoren beschreiben läßt (s. Computersimulation in Abb. 3.4), zeigt das ^4HeH -Spektrum einen deutlichen Intensitätseinbruch von R(11) zu R(12) und R(13). R(14) ist wieder etwas stärker, Linien mit höherem J fehlen völlig. Auch die Linien mit niedrigem J (sichtbar an P(4)-P(6)) sind außerordentlich schwach. Um diese Anormalien zu erklären, werden in Abb. 3.5b zwei Spektren verglichen, die vom Strahl 5 bzw. 15 mm nach der Ladungsaustauschzelle emittiert wurden, was einem Unterschied von 13 ns in der Flugzeit nach der Erzeugung entspricht. Nur die starken Linien R(9), R(10), R(11), R(14) und P(7) überleben. Die Lebensdauer der oberen Niveaus dieser Linien beträgt 10 bis 15 ns, die anderen oberen Zustände sind wesentlich kurzlebiger. Da die Strahlungslebensdauern für verschiedene J -Zustände ungefähr gleich sind, müssen strahlungslose Übergänge vom oberen Zustand aus eine starke J -Abhängigkeit zeigen.

Als einziger Prozeß kommt die Prädissoziation in Frage, d.h. der strahlungslose Übergang von einem gebundenen zu einem dissoziierenden Zustand (s. /3.35/). Bei schweren Molekülen kann Prädissoziation nur auftreten, wenn sich zwei Potentialkurven kreuzen (Prädissoziation durch Elektronenübergang) oder wenn die Rotationsenergie so groß wird, daß der Rand des Potentialtopfes erreicht wird (Prädissoziation durch Rotation). Hydride haben eine so kleine reduzierte Masse, daß sie klassisch verbotene

Gebiete durchtunneln können. So ist ein Elektronen-übergang zwischen zwei dicht beeinanderliegenden Potentialkurven möglich, auch wenn sie sich nicht schneiden. Charakteristisch für Tunnelprozesse ist eine sehr starke Abhängigkeit der Prädissoziationsrate von der reduzierten Masse μ , weil diese exponentiell im Ausdruck für die Tunnelwahrscheinlichkeit W vorkommt (/3.35/, S. 409)

$$W = 2 \omega c e^{-(4\pi/h) \int \sqrt{2\mu (U_J(r)-E)} dr} \quad (3.19)$$

$\omega \cdot c$ ist die Schwingungsfrequenz (in Hz), und das Integral im Exponenten wird über das klassisch verbotene Gebiet ausgeführt, wo die potentielle Energie U_J größer als die Energie E des Molekülzustands ist. U_J ist das effektive Potential und enthält neben dem Potential $U(r)$ noch einen Zentrifugalterm:

$$U_J(r) = U(r) + \frac{h}{8 \pi^2 c \mu r^2} J (J+1) \quad (3.20)$$

Für ^4HeH ergibt sich aus (3.19), daß eine Barriere von 1000 cm^{-1} Höhe und $1 \text{ \AA}$ Breite zu einer Prädissoziationsrate von $2 \cdot 10^8/\text{s}$ führt, was bei einer Strahlungslebensdauer von 10-20 ns schon deutlich die Intensität der emittierten Linien verringert. Mit (3.19) und (3.20) läßt sich die beobachtete J-Abhängigkeit der Lebensdauern und auch das unterschiedliche Prädissoziationsverhalten der Hydride im Vergleich zu den Deuteriden qualitativ verstehen.

Aus den Potentialkurven in Abb. 3.3 ist ersichtlich, daß die niedrigen J-Niveaus im (C, $v=0$)-Zustand von ^4HeH nur in den repulsiven Grundzustand prädissoziieren können. Die Gesamtenergie liegt noch unter der Schwelle für Dissoziation in $\text{He } (1s^2 \ ^1S) + \text{H}(n=2)$. Diese Schwelle könnte beim Intensitätseinbruch zwischen R(11) und R(12) gerade überschritten worden sein. Mit den Molekül-

konstanten aus den Tabellen 3.5 und 3.12 ergibt sich für $J=13$ eine Gesamtenergie von 6508 cm^{-1} über dem Potentialminimum. Dies ist eine obere Grenze für die Tiefe des Potentialtopfs relativ zur Energie von $\text{He } (1s^2 \text{ } ^1\text{S}) + \text{H } (n=2)$. Theodorakopoulos et al. /3.4/ berechneten hierfür 8000 cm^{-1} .

Während bei der (0-0)-Bande von ^3HeD keine Prädissoziationseffekte beobachtet wurden, treten sie bei den Banden mit Schwingungsanregung auf: Die (1-0)-Bande bricht bei R(13) und P(15) ab, d.h. für $J' \geq 15$ ist der obere Zustand instabil. Da R(9) und P(11) fehlen, gilt dasselbe für $J' = 10$. Die Beobachtungen in der (1-1)-Bande bestätigen dies. Die Instabilität von $J' = 10$ ist wohl eher auf zufällige Prädissoziation (/3.35/, S. 415) zurückzuführen, wogegen der Abbruch der Banden mit dem Durchtunneln der Barriere des C-Zustands erklärbar ist. Mit dieser Deutung der Prädissoziation als Schwelleneffekt sollte der strahlungslose Zerfall im (C, $v'=2$)-Zustand schon bei niedrigerem J' einsetzen. Tatsächlich bricht die (2-1)-Bande nach R(10) ab, d.h. schon die Zustände mit $J' \geq 12$ sind instabil. Zusätzlich fehlt noch R(9). Genaue Lebensdauerermessungen für die einzelnen J' -Niveaus, wie sie beim dreiatomigen Wasserstoff durchgeführt wurden (s. Kapitel 4.3), werden weitere Informationen über diese strahlungslosen Prozesse liefern.

In Abb. 3.7 und 3.8 fällt auf, daß die Linienbreite in der (1-1)- bzw. (2-1)-Bande deutlich größer ist als in der darüber liegenden (0-0)- bzw. (1-0)-Bande. Für letztere ist die Breite von $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$ instrumentell bedingt, während für Linien der (1-0)- bzw. (2-1)-Bande $\approx 6 \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurden. Dies kann nur durch starke Prädissoziation im unteren Zustand erklärt werden, die zu einer großen natürlichen Linienbreite führt. Aus der Differenz der Linienbreiten ergibt sich als Lebensdauer für den (A, $v''=1$)-Zustand

1,7 ps. Es ist unmöglich, daß die Lebensdauer des oberen Zustands so kurz ist, weil dann einige Millimeter nach dem Ladungsaustausch keine Moleküle mehr in diesem Zustand beobachtbar wären.

3.5 Die übrigen Banden von HeH

Die Rotationsstruktur der übrigen Banden von HeH konnte bisher nicht gedeutet werden. Wie im Kapitel 3.2 ausgeführt wurde, besteht kein Zweifel, daß das HeH-Molekül für diese Banden verantwortlich ist. Isotopieverschiebungen in den Spektren der vier Isotopengemische ^3HeH , ^4HeH , ^3HeD und ^4HeD und die Festlegung der Masse des Moleküls durch das Massenspektrometer lassen keine andere Deutung zu. Die Isotopieverschiebung charakteristischer Linien der Banden bei $6000 \text{ \AA}$, $5300 \text{ \AA}$, $4600 \text{ \AA}$ und $4100 \text{ \AA}$ beträgt 100 cm^{-1} oder weniger, weswegen alle Banden wahrscheinlich Banden ohne Schwingungsanregung ($v' = v'' = 0$) sind. Im folgenden werden einige Merkmale dieser Banden diskutiert.

3.5.1 Die Bande bei $6000 \text{ \AA}$

Die Bande bei $6000 \text{ \AA}$ ist die stärkste beobachtete Bande von HeH. Die hohe Liniendichte (Abb. 3.9) weist auf eine kompliziertere Rotationsstruktur des elektronischen Übergangs hin. Der Vergleich der Spektren von ^4HeH und ^3HeD (Abb. 3.9) zeigt zwar eine ähnliche Grobstruktur, jedoch unterschiedliche Feinstruktur. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß zumindest für den oberen oder den unteren Zustand die Rotationsenergie nicht durch den einfachen Ausdruck (3.5) gegeben ist. Denn wäre dies der Fall, so wäre wegen den Isotopenrelationen (3.16) die Rotationsstruktur für alle Isotopenmischungen ähnlich.

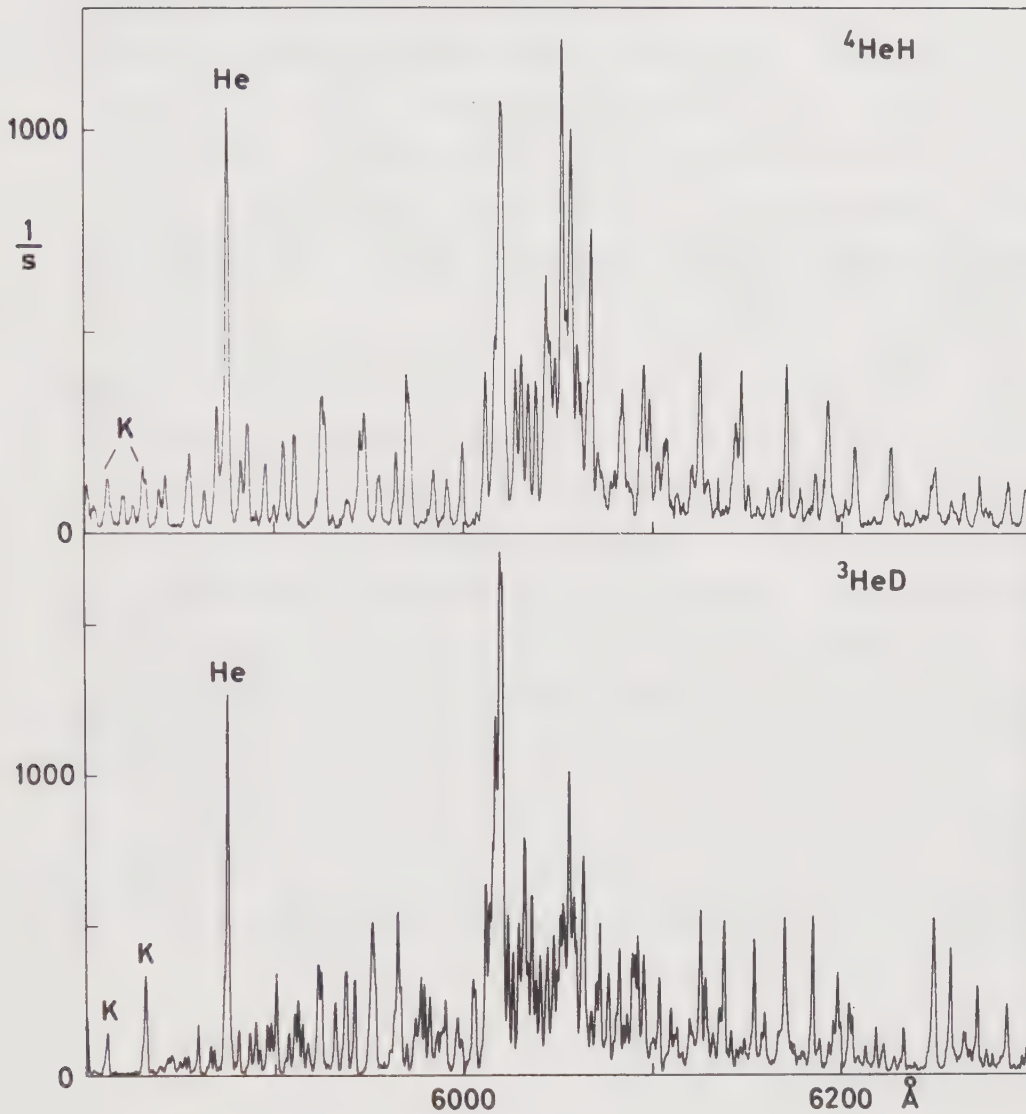


Abb. 3.9: Heliumhydrid-Banden bei $6000\text{ \AA}$, wie sie nach Ladungsaustausch von ${}^4\text{HeH}^+$ (oben) bzw. ${}^3\text{HeD}^+$ (unten) mit K beobachtet wurden. Die Auflösung beträgt $2\text{ \AA}$ (oben) bzw. $1,2\text{ \AA}$ (unten).

Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Struktur ist die Mischung zweier elektronischer Zustände durch die Rotation des Kerngerüsts. Dieser Effekt tritt bei Rydberg-Molekülen recht häufig auf: Je höher der Rydberg-Zustand ist, desto weniger spalten elektronische Zustände auf, die im Wasserstoffatom (fast) entartet sind, und desto stärker wird ihre Kopplung durch die Rotation des Moleküls. Theodorakopoulos et al. /3.4/ berechneten, daß die Aufspaltung des $2p\Sigma^+$ - (A-Zustand) und $2p\pi$ -Zustands (B-Zustand) bei 2700 cm^{-1} liegt (s. auch Abb. 3.3), während beim höherliegenden $3p$ -Zustand die Aufspaltung in den $D^2\Sigma^+$ - und $E^2\pi$ -Zustand nur noch 350 cm^{-1} beträgt. Da Rotationsfrequenzen des Moleküls ähnlich groß sind, bricht für diesen $3p$ -Komplex die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen. Es findet mit wachsendem J ein Übergang vom Hundschen Kopplungsfall b zum Fall d statt (L-Entkopplung). Die Rotationsstruktur ist nur noch mit komplizierteren Theorien berechenbar /3.38/. Nach Ref. /3.4/ sollte der Übergang von dem $3p$ -Komplex (D,E-Zustand) in den B-Zustand bei $\approx 6300\text{ \AA}$ beobachtbar sein. Da das beobachtete Bandenzentrum mit $6050\text{ \AA}$ nur wenig davon abweicht, ergibt sich die vorläufige Zuordnung (D,E) $\rightarrow$ B für die $6000\text{ \AA}$ -Bande.

3.5.2 Die Bande bei $5300\text{ \AA}$

^3HeH und ^4HeH haben bei $5300\text{ \AA}$ sehr ähnliche Banden. Wählt man die Skala für die Wellenzahlen proportional zur reduzierten Masse, kommen die Banden fast zur Deckung (Abb. 3.10). Da diese Skalierung gerade der Isotopenrelation für die Rotationskonstante B entspricht (Gl. 3.16), sollten andere Terme im Hamilton-Operator für die Rotationsenergie von geringerer Bedeutung sein. Zwischen den von Theodorakopoulos et al. /3.4/ betrachteten Zuständen A bis F hat nur der Übergang (D,E) $\rightarrow$ A

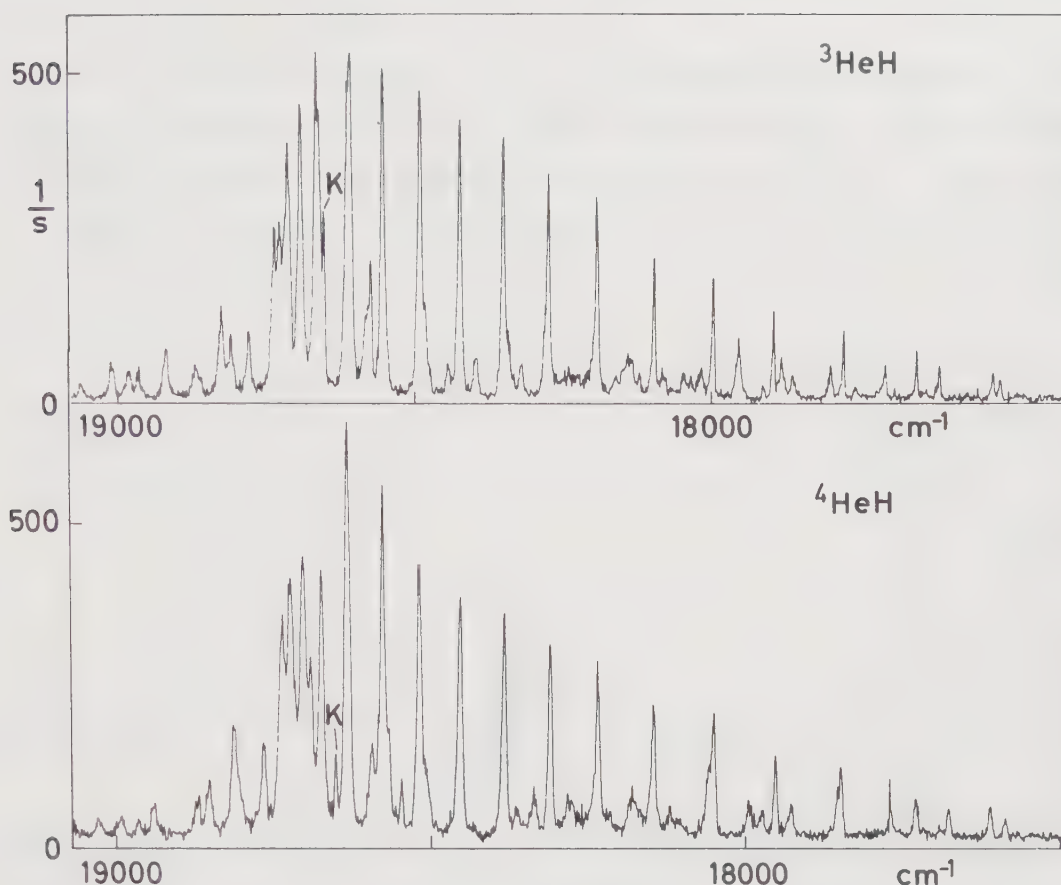


Abb. 3.10: Vergleich der $5300 \text{ \AA}$ -Banden von ^3HeH und ^4HeH (Auflösung $1,5 \text{ \AA}$ bzw. $2 \text{ \AA}$). Die Skala für die Wellenzahlen des ^4HeH -Spektrums wurde um den Faktor $1,066$, dem Verhältnis der reduzierten Massen, gedehnt.

eine Wellenlänge nahe $5300 \text{ \AA}$. Der emittierende Zustand wäre wie bei der $6000 \text{ \AA}$ -Bande der $3p$ -Komplex, was eine ähnlich komplizierte Struktur erwarten ließe. Daher erscheint es ausgeschlossen, daß der $3p$ -Komplex sowohl die $6000 \text{ \AA}$ - als auch die $5300 \text{ \AA}$ -Bande emittiert. Dies würde bedeuten, daß zumindest bei einer der Banden höhere Rydberg-Zustände beteiligt sind.

3.5.3 Die Bande bei 4600 Å

Nach Theodorakopoulos et al. /3.4/ könnte der $(\Pi^2\Sigma \rightarrow B^2\Pi)$ -Übergang für die Emission bei 4600 Å verantwortlich sein. Bei hoher Auflösung zeigt sich eine detaillierte Feinstruktur (Abb. 3.11), die bisher nicht gedeutet werden konnte.

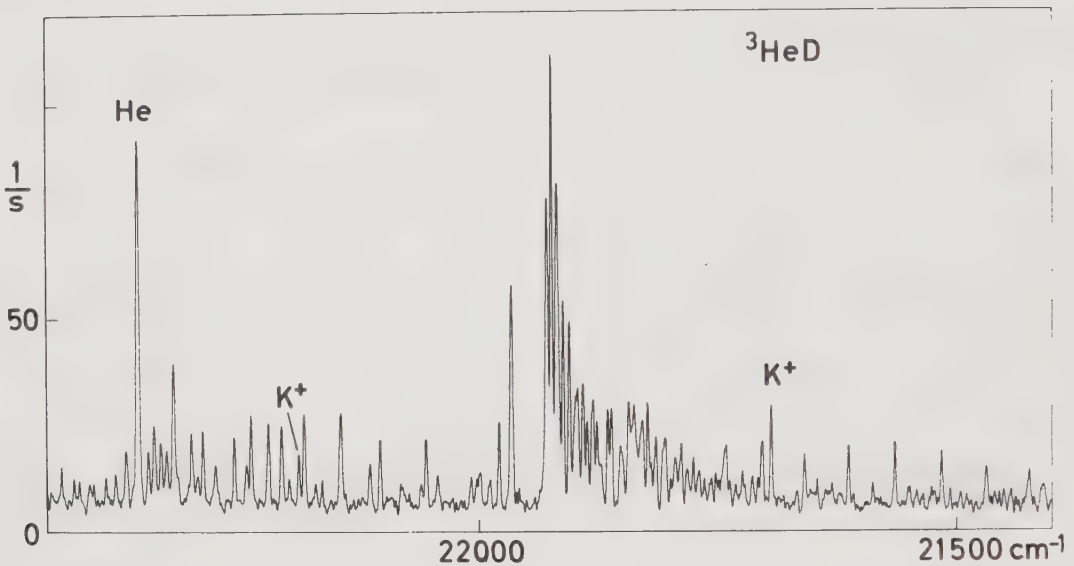


Abb. 3.11: Emissionsspektrum von ^3HeD bei 4600 Å
(Auflösung 0,5 Å)

3.5.4 Die Bande bei 4100 Å

Die Bande bei 4100 Å besteht bei allen vier Isotopenmischungen aus etwa zehn Linien mit regelmäßigen Abständen, die zur kurzwelligen Seite hin kleiner werden. Für ^3HeD gibt der Ausdruck $\nu = \nu_0 - (2,11 \text{ cm}^{-1})J(J+1)$ die beobachteten Linienpositionen wieder. Dies und die Intensitätsverteilung (Abb. 3.12) legen es nahe, diese Bande als Q-Zweig eines $(\Pi \rightarrow \Sigma^+)$ -Übergangs zu deuten (s. Computersimulation in Abb. 3.12). Für den Q-Zweig

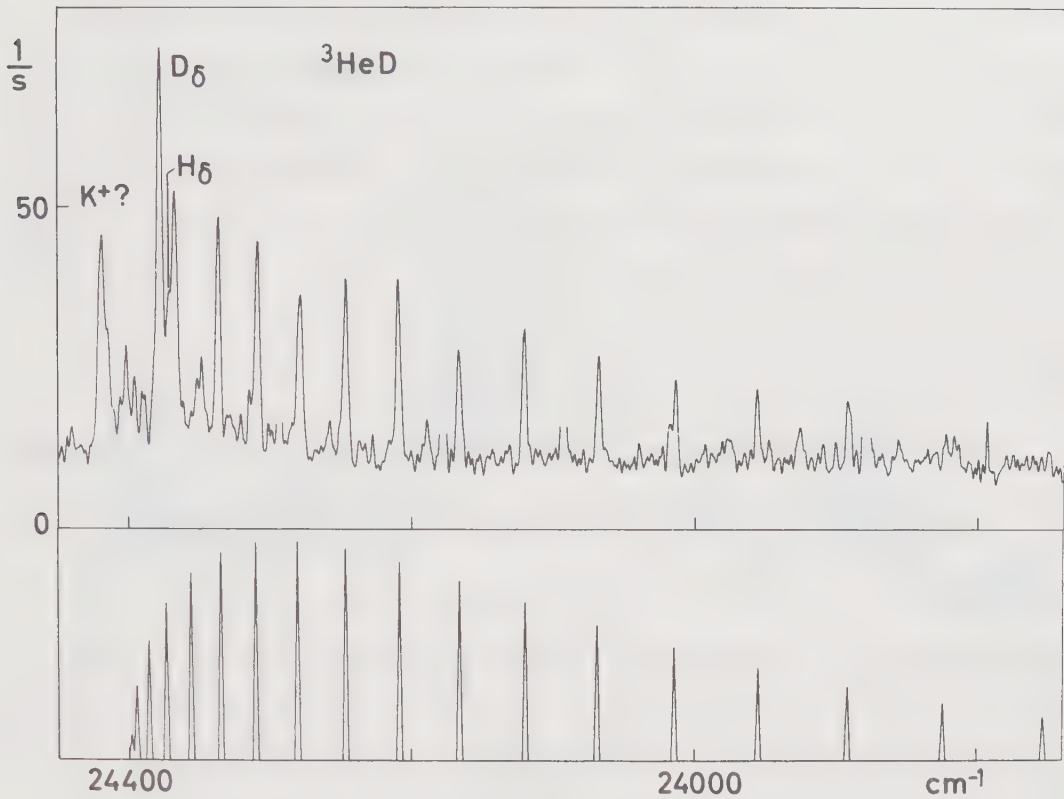


Abb. 3.12: 4100 Å-Bande von ${}^3\text{HeD}$, das durch Ladungsaustausch mit K erzeugt wurde (Auflösung 0,5 Å). Neben der D_δ -Linie von Deuterium tritt auch H_δ auf, da der Ionenstrahl bei Masse 5 auch D_2H^+ enthält. Einige K^+ -Linien wurden in der Abbildung weggelassen. Die Computersimulation (unten) ist im Text erläutert.

ist die Π^- -Komponente verantwortlich, das Fehlen des R- und P-Zweigs ist durch Prädissociation des Π^+ -Zustands erklärbar: Der repulsive X-Zustand hat die Symmetrie Σ^+ , und aufgrund der Auswahlregel $+\leftrightarrow -$ für die Prädissociation kann nur die Π^+ -Komponente strahlungslos in einen Σ^+ -Zustand übergehen. Für ${}^3\text{HeD}$ ist dann $B'' - B' = 2,11 \text{ cm}^{-1}$. Die analogen Banden der drei anderen Isotopenmischungen lassen sich genauso erklären, und die $(B''-B')$ -Werte erfüllen die Isotopenrelation (3.16).

Bei allen Isotopenmischungen treten allerdings Unregelmäßigkeiten am kurzwelligen Ende der Bande auf, wo zudem starke atomare Wasserstoffemission die Beobachtung erschwert. Die getroffene Zuordnung ist deshalb nur vorläufig. Nach den Potentialkurvenrechnungen von Theodorakopoulos et al. /3.4/ käme für eine Bande bei $4100 \text{ \AA}$ die Zuordnung $F^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Sigma^+$ in Frage, die aber dem beobachteten Q-Zweig widerspricht.

3.5.5 Kontinuierliche Bande unter $5000 \text{ \AA}$

Von $5000 \text{ \AA}$ bis $4000 \text{ \AA}$, wo die Linsen des optischen Nachweissystems zu absorbieren beginnen, wurde breitbandige Emission von allen Isotopenmischungen von HeH beobachtet (Abb. 3.2). Dieses Kontinuum kann nur beim Übergang von den beiden niedrigsten gebundenen Zuständen von HeH (A- und B-Zustand) in den repulsiven Grundzustand (X-Zustand) emittiert werden. Möller et al. /3.24/ beobachteten ein UV-Kontinuum mit einem Maximum bei $2500 \text{ \AA}$ nach Anregung eines He/H₂-Gemisches mit Synchrotronstrahlung. Es ist daher zu erwarten, daß sich das in dieser Arbeit beobachtete Kontinuum noch weit bis ins UV fortsetzt. Ein UV-Abbildungssystem steht bereits zur Verfügung und wird demnächst Beobachtungen bis zu $2000 \text{ \AA}$ erlauben.

3.6 Spektren von NeH

Abbildung 3.13 vergleicht Spektren, wie sie nach Neutralisation eines $^{20}\text{NeH}^+$ - bzw. $^{20}\text{Ne}^+$ -Strahls mit Kalium beobachtet wurden. In beiden Spektren dominieren atomare Neon- und Kaliumlinien. (Im Fall von $^{20}\text{NeH}^+$ entsteht atomares Ne dadurch, daß das meiste $^{20}\text{NeH}^+$ in den dissoziativen Grundzustand von ^{20}NeH neutralisiert wird). Deutlich sind

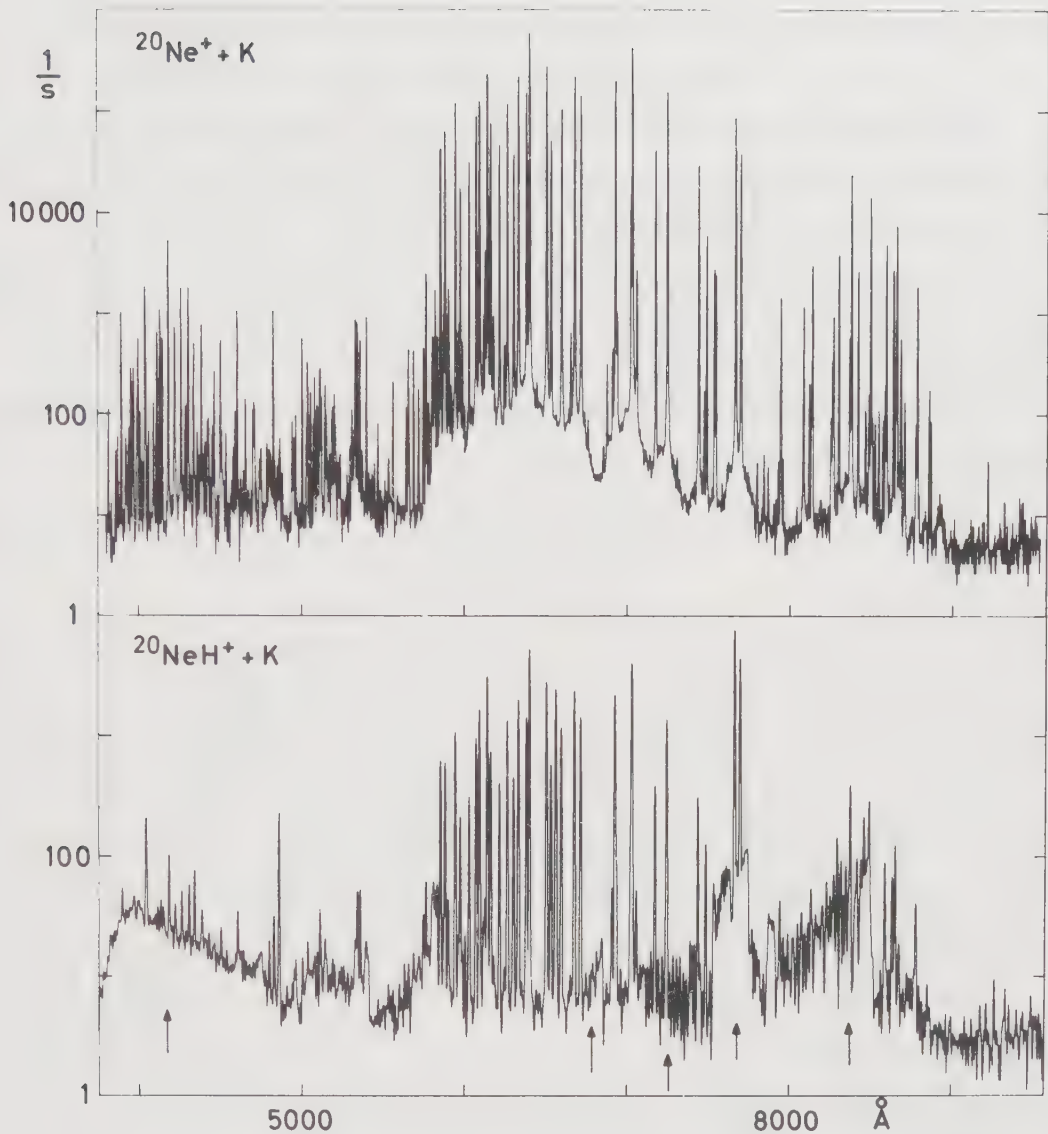


Abb. 3.13: Emissionsspektren eines neutralisierten Ne^+ - bzw. NeH^+ -Strahls (Auflösung $5 \text{ \AA}$). Neben den atomaren Linien von Ne und K, die in beiden Spektren sichtbar sind, erkennt man im unteren Spektrum fünf Molekülbanden, die mit Pfeilen markiert sind.

aber Molekülbanden zu erkennen, die nach Ladungsaustausch von $^{20}\text{NeH}^+$ emittiert werden. Bei $6850 \text{ \AA}$, $7750 \text{ \AA}$ und $8500 \text{ \AA}$ liegen offensichtlich Bandenköpfe. Dieselben Strukturen wurden auch nach Neutralisation von $^{22}\text{NeH}^+$ beobachtet. Im

Fälle von $^{20}\text{NeH}^+$ war der Ionenstrom und die Intensität dieser Banden etwa zehn Mal stärker als bei $^{22}\text{NeH}^+$, was dem natürlichen Isotopenverhältnis von Ne entspricht (90,9 % ^{20}Ne , 8,8 % ^{22}Ne), in dem Ne in der Ionenquelle vorlag. Dies und die Festlegung der Masse der emittierenden Moleküle durch das Massenspektrometer lassen keinen Zweifel, daß die beobachteten Banden von NeH-Molekülen emittiert werden. Abbildung 3.14 zeigt, daß die Banden bei 7600 Å von ^{20}NeH und ^{22}NeH sehr ähnlich sind. Aufgrund des geringen Unterschieds der reduzierten Massen von 0,4 % sollten bei dieser Auflösung auch keine Isotopieverschiebungen in der Rotationsstruktur sichtbar sein.

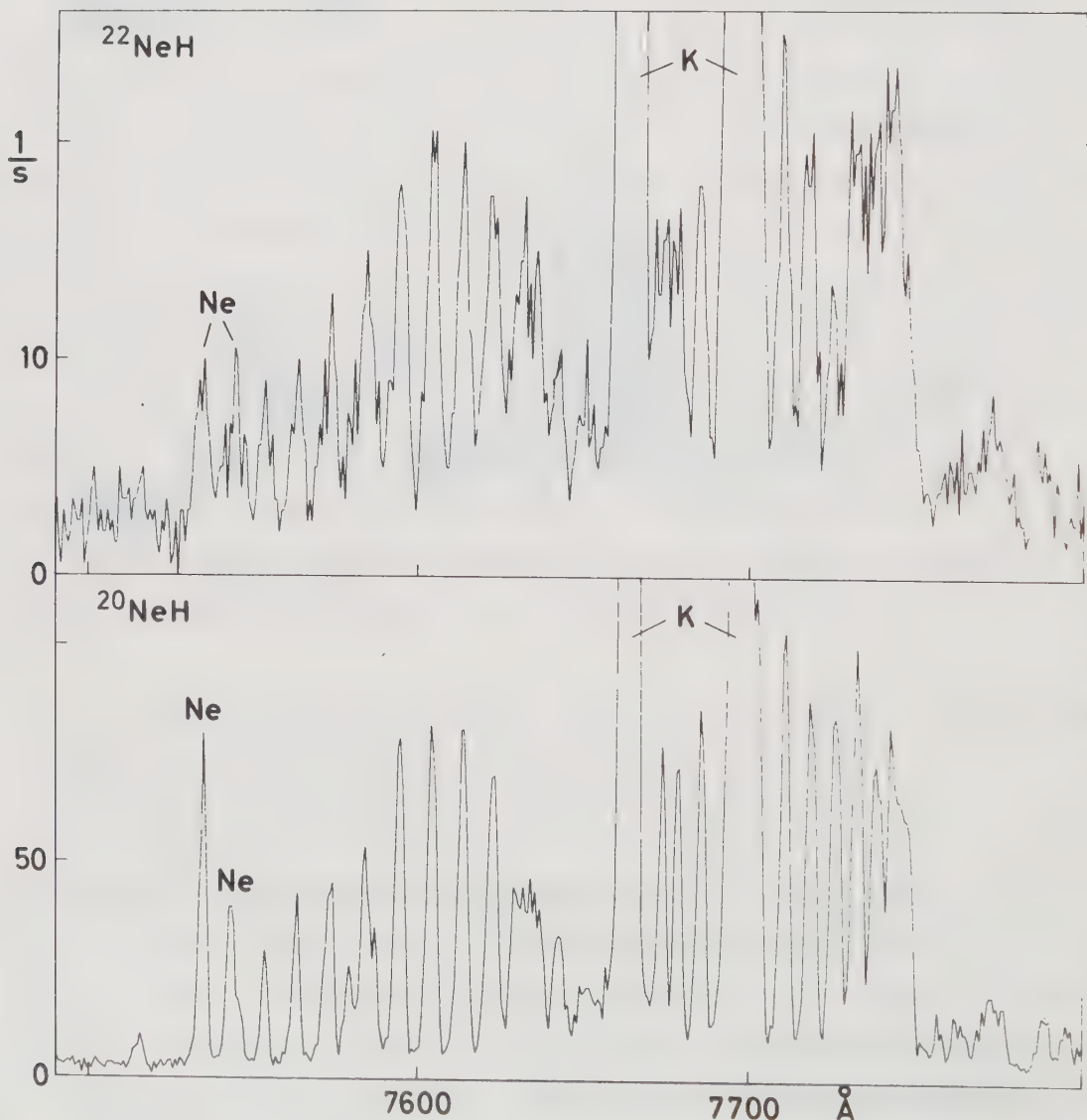


Abb. 3.14: Vergleich der 7600 Å-Banden von ^{22}NeH und ^{20}NeH (Auflösung 5 Å bzw. 3 Å). Die Isotopieverschiebungen sind zu klein, um bei dieser Auflösung sichtbar zu sein.

Im Übersichtsspektrum von ^{20}NeH erkennt man noch schwache Emission bei $7300\text{ \AA}$ und eine kontinuierliche Bande, die sich von $5000\text{ \AA}$ bis unter $4000\text{ \AA}$ erstreckt, wo das optische Abbildungssystem zu absorbieren beginnt. Dieses Kontinuum kann nur beim Übergang von einem gebundenen angeregten Zustand von NeH in den repulsiven Grundzustand emittiert werden und ist das Analogon zu der kontinuierlichen Bande von HeH (Kap. 3.5.5). Möller et al. /3.23/ beobachteten nach Anregung einer Ne/H_2 -Mischung mit Synchrotronstrahlung breitbandige UV-Emission mit einem Maximum bei $2300\text{ \AA}$, die sie NeH zuordneten. Offensichtlich wurde in der vorliegenden Arbeit nur der langwellige Ausläufer dieses Kontinuums gesehen.

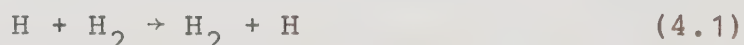
Beim Vergleich der Intensitäten der Spektren von HeH (Abb. 3.2) und NeH (Abb. 3.13) fällt auf, daß die Emission von HeH mehr als zehnmal stärker ist als die von NeH . Die Stärke der Ionenströme kann nur einen Faktor zwei erklären. Durch Vergleich von Spektren, die innerhalb der Ladungsaustauschzelle und 5 mm nach ihr beobachtet wurden, konnte ausgeschlossen werden, daß bei NeH die Lebensdauer der angeregten Zustände wesentlich kürzer ist als bei HeH . Die einzige Erklärung für die schwächere NeH -Emission ist ein viel kleinerer Wirkungsquerschnitt für die Bildung der emittierenden Zustände beim Ladungsaustausch. Wie im Kapitel 4.9.1 diskutiert wird, hängt dieser Wirkungsquerschnitt stark von der Geschwindigkeit der Ionen ab. Bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV ist aufgrund der unterschiedlichen Masse die Energie pro Nukleon bei $^{20}\text{NeH}^+$ viermal kleiner als bei $^4\text{HeH}^+$. Im Fall von D_3 wurde beobachtet, daß eine Vergrößerung der Beschleunigungsspannung von 5 auf 20 kV die Intensität der D_3 -Emission (normiert auf den Ionenstrom) um etwa eine Größenordnung erhöhte. Es wäre deshalb wesentlich günstiger, 50 bis 100 kV Beschleunigungsspannung für NeH^+ zu verwenden. Die Hochspannungsfestigkeit der Apparatur könnte allerdings nur durch größere Umbauten so weit erhöht werden.

4. Untersuchungen an dreiatomigen Wasserstoffmolekülen

4.1 Einführung

Vor über 60 Jahren wurde zum ersten Mal die Existenz eines dreiatomigen Wasserstoffmoleküls vorgeschlagen /4.1-4.4/. Ihm wurden Teile des Spektrums zugeordnet, das in Wasserstoffentladungen beobachtet wurde. Alle Linien dieses Spektrums wurden jedoch später eindeutig als Linien des zweiatomigen Wasserstoffmoleküls H_2 identifiziert. Nachdem London 1929 gezeigt hatte, daß der Grundzustand von H_3 dissoziativ ist /4.5/, geriet die mögliche Existenz von H_3 bei den Molekülspektroskopikern in Vergessenheit, bis 1979 Herzberg auf der Suche nach einem H_3^+ -Spektrum in einer Wasserstoffentladung neue Spektrallinien fand, die eindeutig von angeregtem H_3 emittiert wurden /4.6/.

In der Zwischenzeit wurde der dissoziative Grundzustand von H_3 intensiv theoretisch und experimentell studiert, da sich die Reaktion



als wichtiger Prototyp für chemische Reaktionen mit einer Aktivierungsbarriere erwiesen hatte (s. Kap. 4.2.1).

H_3 hat außer für die Molekülspektroskopie und die Reaktionskinetik auch Bedeutung als Testmolekül für quantenmechanische Rechnungen und in der Astrophysik. Auf weitere Einzelheiten hinsichtlich der Geschichte und Relevanz von H_3 wird im nächsten Kapitel eingegangen.

Herzberg und Mitarbeiter erhielten aus ihren umfangreichen Untersuchungen /4.7-4.10/ die elektronische Struktur und die Rotationsstruktur von H_3 und D_3 in

den Rydberg-Zuständen $n \leq 3$ (Kap. 4.3). Höhere Rydberg-Zustände wurden nicht beobachtet. Bei allen diesen Untersuchungen wurde die Lichtemission einer elektrischen Entladung in Wasserstoff spektral zerlegt. Da hierbei starke H_2 - bzw. D_2 -Emission störte, war es naheliegend, dieses wichtige Molekül mit anderen Methoden zu studieren. Ebenfalls an einer Hohlkathodenentladung in Wasserstoff konnten mittels Laserspektroskopie im Sichtbaren /4.11/ und im nahen Infrarot /4.12/ überlagerte Linien aufgelöst werden und viele neue Übergänge entdeckt werden. Bis auf einige bisher nicht zugeordnete Linien, die wahrscheinlich zu Übergängen zwischen $(n=3)$ - und $(n=4)$ -Rydberg-Zuständen gehören /4.13/, konnten alle Linien mit Hilfe der Molekülkonstanten von Herzberg und Mitarbeitern gedeutet werden.

Wenig später gelang es Figger et al. /4.14/ erstmals, einen Molekularstrahl von dreiatomigen Wasserstoffmolekülen zu erzeugen und spektroskopisch zu untersuchen. Nach Neutralisation eines Ionenstrahls von D_3^+ bzw. D_2H^+ wurden Spektren von D_3 bzw. D_2H beobachtet. In der vorliegenden Arbeit wurde die von Figger et al. verwendete Ionenstrahlapparatur neu aufgebaut und in allen wesentlichen Komponenten verbessert (s. Kap. 2 und 4.4). Da die Intensität der beobachteten Spektren um zwei bis drei Größenordnungen erhöht wurde, konnte auch die spektrale Auflösung deutlich verbessert und erstmals Spektren von H_3 und H_2D in einem Molekularstrahl beobachtet werden (Kap. 4.5, 4.6). Fast alle Banden von H_2D waren vorher nicht bekannt. Außerdem wurde eine Reihe schwächerer Banden von D_3 und D_2H entdeckt. Sie wurden Schwingungsübergängen von bereits bekannten elektronischen Übergängen zugeordnet. Aus ihnen ergeben sich die ersten genauen Werte für die Schwingungsfrequenzen in D_3 und D_2H (Kap. 4.7).

Bei allen Isotopenmischungen konnten Lebensdauern verschiedener angeregter Zustände bestimmt werden, indem der Intensitätsabfall entsprechender Emissionslinien längs des Strahls gemessen wurde. Dies waren die ersten Lebensdauerermessungen an diesen Molekülen (Kap. 4.8). Im Kapitel 4.9 wird schließlich der Bildungsmechanismus von D_3 näher untersucht.

4.2 Geschichte und Relevanz der dreiatomigen Wasserstoffmoleküle (*)

4.2.1 Untersuchungen des Grundzustands von H_3

London erkannte 1929, daß die Gasphasenreaktion von H mit H_2 (4.1) mit Hilfe einer einzigen Potentialfläche verstanden werden kann /4.5/. Diese Reaktion eignet sich deshalb sehr gut zur theoretischen Analyse, die in zwei Schritte zerfällt: Zuerst muß mit quantenmechanischen Rechnungen die Potentialfläche näherungsweise bestimmt werden. Danach kann man für die Bewegung der H-Atome auf dieser Potentialfläche Reaktionswahrscheinlichkeiten, Wirkungsquerschnitte oder Ratenkoeffizienten berechnen. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ist nur der erste Schritt, die Berechnung von H_3 -Potentialflächen, von Bedeutung.

Eyring und Polanyi /4.15, 4.16/ diskutierten die Reaktion $H+H_2$ im Rahmen der London-Theorie. Sie zeigten, daß die kollineare Potentialfläche als Funktion der Abstände R_1 und R_2 der benachbarten H-Atome einen Sattelpunkt hat, der entscheidend für die Bestimmung der Aktivierungsenergie ist. Weitere Rechnungen /4.17/ ergaben eine Potentialfläche mit einem doppelten Sattelpunkt und einem lokalen Minimum. Dies hätte die Existenz eines

H_3 -Quasimoleküls bedeutet, hat sich aber als Artefakt der Theorie erwiesen. Die ersten ab-initio-Rechnungen an H_3 führten Coolidge und James /4.18/ und Hirschfelder et al. /4.19/ durch. Die genaueste H_3 -Potentialfläche mit einer Unsicherheit von 1/50 eV stammt von Liu /4.20/, Liu und Siegbahn /4.21/ und Truhlar und Horowitz /4.22/. Für keine andere chemische Reaktion ist die Potentialfläche so genau bekannt. In kollinerarer Geometrie beträgt die Sattelpunktshöhe (oder klassische Barrierenhöhe) 0,425 eV bei $R_1=R_2 = 0,93 \text{ \AA}$. In D_{3h} -Symmetrie liegt der Sattelpunkt 2,65 eV über der Energie von $H+H_2$ bei einem Abstand der H-Atome von $1,06 \text{ \AA}$.

Bei der experimentellen Untersuchung der H_3 -Potentialfläche hat es in den letzten Jahren große Fortschritte gegeben. Mit Hilfe der Laserspektroskopie konnten erstmals die Produkte der Reaktion $H+D_2 \rightarrow HD+D$ zustandspezifisch untersucht werden /4.23 - 4.25/. Für weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen der Reaktion $H+H_2$ sei auf die beiden Übersichtsartikel von Truhlar und Wyatt /4.26, 4.27/ verwiesen.

Nachdem gebundene angeregte H_3 -Zustände bekannt sind, sollten Übergänge zwischen ihnen und dem Grundzustand beobachtbar sein und Rückschlüsse auf die Form der Grundzustandspotentialfläche erlauben. Raksit et al. /4.28/ konnten kürzlich nach Neutralisation eines D_3^+ -Ionenstrahls breitbandige UV-Emission beobachten, die sie einem solchen gebunden-frei-Übergang zuordneten. Wenn demnächst ein UV-Nachweissystem zur Verfügung steht, sollte es mit der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur möglich sein, diese Messungen mit höherer spektraler Auflösung zu wiederholen.

Der umgekehrte Prozeß, nämlich der Übergang von der Grundzustandsfläche des H_3 -Stoßkomplexes zu der Potentialfläche eines angeregten Zustands, hat in letzter Zeit großes theoretisches Interesse erregt, weil er eine direkte spektroskopische Beobachtung des Zwischenzustands erlaubt ("transition state spectroscopy"). Mayne et al. /4.29/ und Engel et al. /4.30/ berechneten Absorptionsspektren für den H_3 -Komplex.

4.2.2 Theoretische Arbeiten über angeregte H_3 -Zustände

Während die Grundzustandsfläche von H_3 seit 1930 theoretisch sehr intensiv untersucht wurde, berechnete erst Frenkel 1970 die Potentialflächen von angeregtem H_3 , um Experimente über die Reaktion von H_2 mit metastabilem H zu erklären /4.31/. Frenkel fand, daß es angeregte Zustände mit einer Bindungsenergie von einigen eV gibt, deren stabilste Konfiguration ein gleichseitiges Dreieck (Symmetrie D_{3h}) ist. (Für den Grundzustand liegt die kollineare Geometrie energetisch am tiefsten.) Kulander und Guest berechneten mehrere angeregte elektronische Zustände von H_3 , die für die dissoziative Rekombination von H_3^+ wichtig sind /4.32/.

Die Entdeckung optischer H_3 -Spektren durch Herzberg gab Anlaß zu mehreren Arbeiten, in denen die Energieniveaus und Übergangsmomente von angeregtem H_3 berechnet wurden /4.33-4.36/. Sie bestätigten die Zuordnungen, die Herzberg für die elektronischen Zustände getroffen hatte. Während die Wellenlängen einiger Übergänge auf 100 Å genau berechnet werden konnten, ergaben sich bei anderen Übergängen Abweichungen zum Experiment von bis zu 500 Å, deren Ursache noch unverstanden ist /4.36/.

4.2.3 Nachweis von H_3 durch Massenspektrometrie und Fragmentanalyse

Seit Ende der sechziger Jahre wurden in einer Reihe von Ionenstrahlexperimenten dreiatomige Wasserstoffionen in verschiedenen Isotopenmischungen neutralisiert. Nach Abtrennung der nicht neutralisierten Ionen wurde der Strahl erneut ionisiert und die dabei entstandenen Ionen massenselektiv nachgewiesen. Durch den Nachweis von Ionen der Masse 3 wurde bewiesen, daß neutrales H_3 mit einer Lebensdauer existiert, die größer oder gleich der Flugzeit zwischen Neutralisation und Ionisation ist. Bei den Experimenten von Devienne erfolgte die Ionisation durch Stoß mit He^+ oder D_2 /4.37-4.39/, bei denen von Barnett et al. durch Feldionisation /4.40/.

Die letzten Zweifel, daß bei diesen Experimenten das Signal auf Masse drei von HD^+ -Verunreinigungen im H_3^+ -Strahl verursacht wurde, beseitigten Gaillard et al., die aufgrund des unterschiedlichen Energieverlustes beim Durchgang durch eine Goldfolie HD^+ und H_3^+ unterscheiden konnten /4.41/. Sie zeigten ferner, daß das neutrale H_3 durch elektrische Felder zerstört werden kann, und kamen zu dem Schluß, daß sie H_3 in Rydberg-zuständen mit $n \leq 10$ und einer Lebensdauer von $\geq 3 \cdot 10^{-7}$ s beobachtet haben.

Nagasaki et al. neutralisierten und re-ionisierten D_3^+ mit N_2 und gaben eine Lebensdauer von $\geq 10^{-7}$ s für die von ihnen beobachteten D_3 -Zustände an /4.42/.

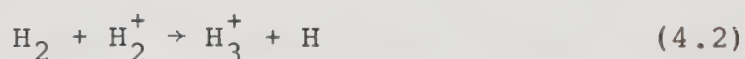
In weiteren Experimenten wurde die Fragmentation von H_3 nach der Neutralisierung von H_3^+ untersucht. Vogler und Meierjohann /4.43, 4.44/ fanden Strukturen im Translationsenergie-Spektrum der Fragmente H und H_2 , die Watson /4.45/ als Prädissoziation des $2s \ ^2A'_1$ -Zustands von H_3

deutete. Die Strukturen beruhen darauf, daß das Fragment H_2 in verschiedenen Vibrationszuständen vorkommt. In den Experimenten von Gellene und Porter /4.46/ und Jeon et al. /4.47/ wurden metastabile H_3^- und D_3^- -Moleküle mit Lebensdauern größer als 1 μs gefunden.

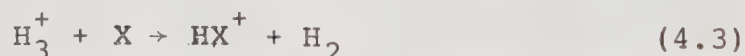
Schließlich beschrieben Garvey und Kuppermann eine Quelle, mit der sie direkt metastabiles H_3 und D_3 mit Translationsenergien von einigen eV erzeugen konnten /4.48/. Sie gaben als Lebensdauer $\geq 40 \mu s$ an.

4.2.4 Die astrophysikalische Bedeutung von H_3^-

Das H_3^+ -Ion ist für Ionen-Molekül-Reaktionen in interstellaren Wolken von großer Bedeutung /4.49/. Sein Bildungsprozeß beginnt mit der Ionisierung von H_2 durch kosmische Strahlung und verläuft über die Ionen-Molekül-Reaktion



die um 1,7 eV exoergisch ist. H_3^+ spielt als Protonendonator für andere Moleküle X eine wichtige Rolle bei der Molekülbildung im interstellaren Raum:



H_2D^+ kommt häufiger vor, als man es nach dem kosmischen [D]/[H]-Verhältnis von ungefähr $2 \cdot 10^{-5}$ erwarten würde, denn die Reaktion



ist um die Differenz $\Delta E \approx 56 \text{ cm}^{-1}$ der Nullpunktsenergien exoergisch /4.50/. Man nimmt an, daß Reaktionen mit

H_2D^+ dafür verantwortlich sind, daß das Verhältnis der Konzentrationen von deuterierten und normalen Molekülen manchmal drastisch über dem kosmischen $[\text{D}]/[\text{H}]$ -Verhältnis liegt (im Fall von $[\text{DCO}^+]/[\text{HCO}^+]$ um vier bis fünf Größenordnungen) /4.51/.

Für das Verständnis der Molekülbildung im interstellaren Raum wäre es also wichtig, H_3^+ und H_2D^+ dort nachzuweisen. Für H_2D^+ ist dies wahrscheinlich kürzlich gelungen /4.52/. H_3^+ und H_2D^+ haben nur Übergänge im Infraroten, wo der Nachweis schwierig ist. Da H_3^+ im interstellaren Raum mit Elektronen rekombinieren kann



und dabei wahrscheinlich die in dieser Arbeit untersuchten Spektren im sichtbaren Bereich emittiert, ergibt sich die Möglichkeit, H_2D^+ und H_3^+ mit Hilfe dieser Rekombinationsspektren nachzuweisen (s. hierzu /4.53/). Emission bei 5624 Å, die im Planetennebel NGC 7027 beobachtet wurde, gehört möglicherweise zu H_3 /4.54/.

4.3 Emissionsspektren von H_3 und D_3 in einer Gasentladung

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt, die sich aus den Arbeiten von Herzberg und Mitarbeitern ergaben /4.7-4.10/.

4.3.1 Beobachtete Spektren und elektronische Zuordnungen

Die Emissionsspektren von H_3 und D_3 wurden in einer Hohlkathodenentladung in H_2 bzw. D_2 entdeckt /4.6-4.10/. Bei einem Gasdruck von etwa 1 mbar zeigen sich in der Nähe von 5600 Å und 7100 Å auffallend breite Linien,

die sich den scharfen H_2 - bzw. D_2 -Linien überlagern (Abb. 4.1). Die großen Linienbreiten weisen auf Prädissoziation im unteren Zustand hin.

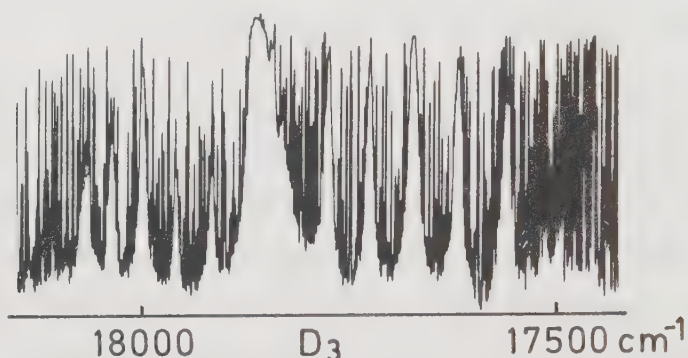


Abb. 4.1: Photometerkurve der 5600 Å -Bande von D_3 , die in einer Hohlkathodenentladung beobachtet wurde (nach /4.7/). Die scharfen Linien stammen von D_2 , die breiten Strukturen von D_3 .

Da die Bande bei 5600 Å die typische Rotationsstruktur zeigt, die man von einer parallelen Bande eines symmetrischen Kreiselmoleküls erwartet (s. Kap. 4.3.2), nahm Herzberg an, daß die beobachteten Banden vom neutralen dreiatomigen Wasserstoffmolekül emittiert werden. Er fand weitere Banden mit Linienbreiten $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ bei 6025 Å und 5800 Å im sichtbaren und bei 3600 cm^{-1} und 3950 cm^{-1} im infraroten Spektralbereich. Die Analyse aller Banden bestätigte, daß im H_3 die drei Wasserstoffatome die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bilden.

Für die verschiedenen elektronischen Zustände ergaben sich Bindungslängen zwischen $0,84$ und $0,89 \text{ Å}$, was der Bindungslänge von H_3^+ sehr nahe kommt, für die Carney und Porter $0,88 \text{ Å}$ berechneten /4.55/. Hieraus ergibt sich, daß die H_3 -Spektren von einem Elektron emittiert werden, das den H_3^+ -Kern umkreist (Abb. 4.2).

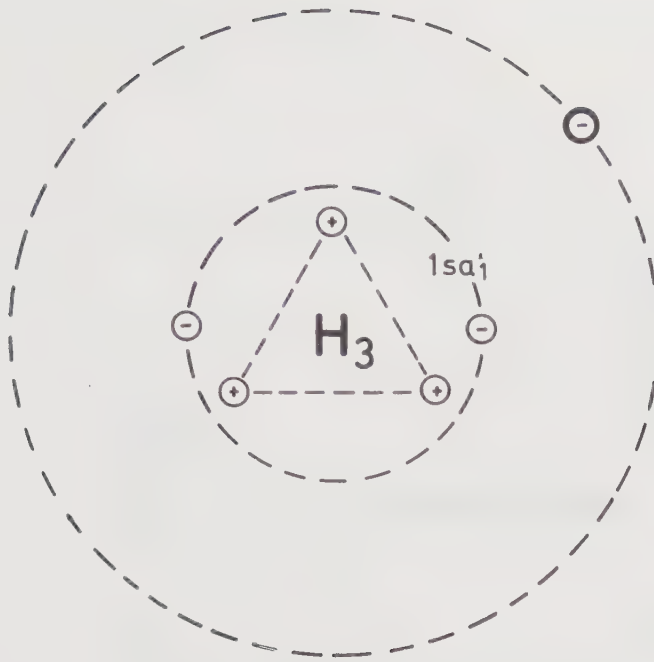


Abb. 4.2: Struktur des H_3 -Moleküls. Ein lose gebundenes Elektron umkreist den H_3^+ -Kern.

Die Bindungsenergien E_k eines solchen Rydbergelektrons sind durch folgende Formel gegeben:

$$E_k = - \frac{R}{(n_k - \delta_k)^2}$$

R ist die Rydbergkonstante, n_k die (ganzzahlige) Hauptquantenzahl und δ_k eine kleine Korrektur zu n_k , die Quantendefekt genannt wird. δ_k ist Null im Wasserstoffatom und beschreibt bei anderen Atomen oder Molekülen die Abweichung vom reinen Coulomb-Feld, d.h. den Einfluß des ionischen Kerns. King und Morokuma berechneten δ_k für verschiedene angeregte H_3 -Zustände /4.33/. Da alle $\delta_k < 1$ sind, gruppieren sich die Energieniveaus entsprechend ihrer Hauptquantenzahl n_k (Abb. 4.3).

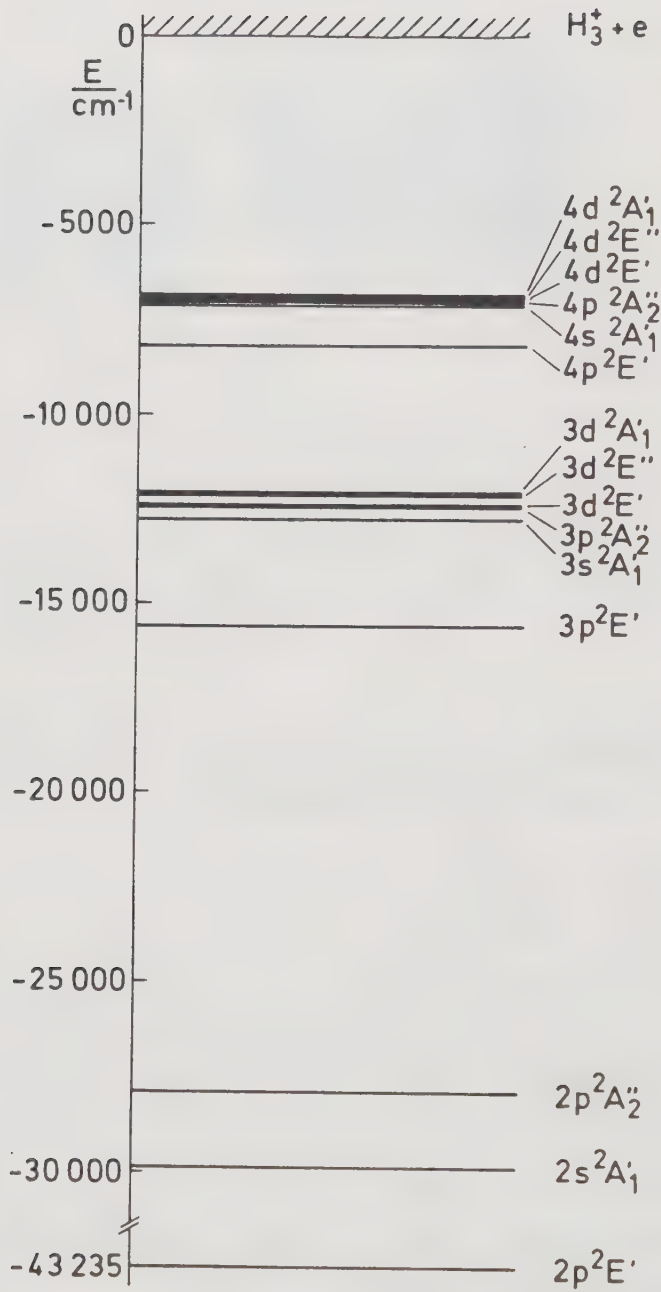


Abb. 4.3: Elektronische Energien von H_3 nach ab-initio-Rechnungen von King und Morokuma /4.33/.

Unter D_{3h} -Symmetrie spalten die atomaren Orbitale $1s$, $2s$, $3s$, $3p$, $3d$... auf in

$$1s a_1', 2s a_1', 2p e', 2p a_2'', 3s a_1', 3p e', \\ 3p a_2'', 3d e', 3d e'', 3d a_1', \dots$$

Der Grundzustand von H_3^+ hat die Konfiguration $(1s a_1')^2$, der repulsive Grundzustand von H_3 $(1s a_1')^2 2p e' /4.7/$. Die beobachteten Banden im Sichtbaren entsprechen Übergängen zwischen $(n=3)$ - und $(n=2)$ -Zuständen, die beobachteten Infrarot-Banden Übergängen zwischen verschiedenen $(n=3)$ -Zuständen. Die Rotationsstrukturen der Banden lassen für die oberen bzw. unteren Zustände nur gewisse Symmetrien zu. Daraus ergeben sich die Zuordnungen, wie sie in Abb. 4.4 zu sehen sind. Sie sind in Übereinstimmung mit ab-initio-Rechnungen /4.33 - 4.36/.

Die Linien der Banden bei $5600 \text{ \AA}$ und $7100 \text{ \AA}$ haben ungefähr dieselbe Breite von 7 cm^{-1} (D_3) bzw. 28 cm^{-1} (H_3). Hieraus folgt für das gemeinsame untere elektronische Niveau $2s^2 A_1'$ eine Lebensdauer von $0,8 \text{ ps}$ (D_3) bzw. $0,2 \text{ ps}$ (H_3), für die nur Prädissoziation dieses Zustands verantwortlich sein kann.

Abbildung 4.5 vergleicht die Lage der Energieniveaus von H_3 mit denen der Dissoziationsprodukte $H + H_2$. Nur der niedrigste Zustand $H(n=1) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$, der mit dem repulsiven $2p^2 E'$ -Zustand von H_3 korreliert, kann Prädissoziation von H_3 -Zuständen verursachen.

Die Prädissoziation $2s^2 A_1' \rightarrow 2p^2 E'$ ist verboten, wenn man nur die elektronischen Wellenfunktionen betrachtet. Berücksichtigt man vibronische Wechselwirkung, ist dieser Übergang erlaubt, weil es eine Normalschwingung (der Symmetrie e') gibt, die A_1' in E' transformiert. Solche vibronisch-induzierten Prädissoziationen sind stark, wenn der Franck-Condon-Faktor groß ist. Dies

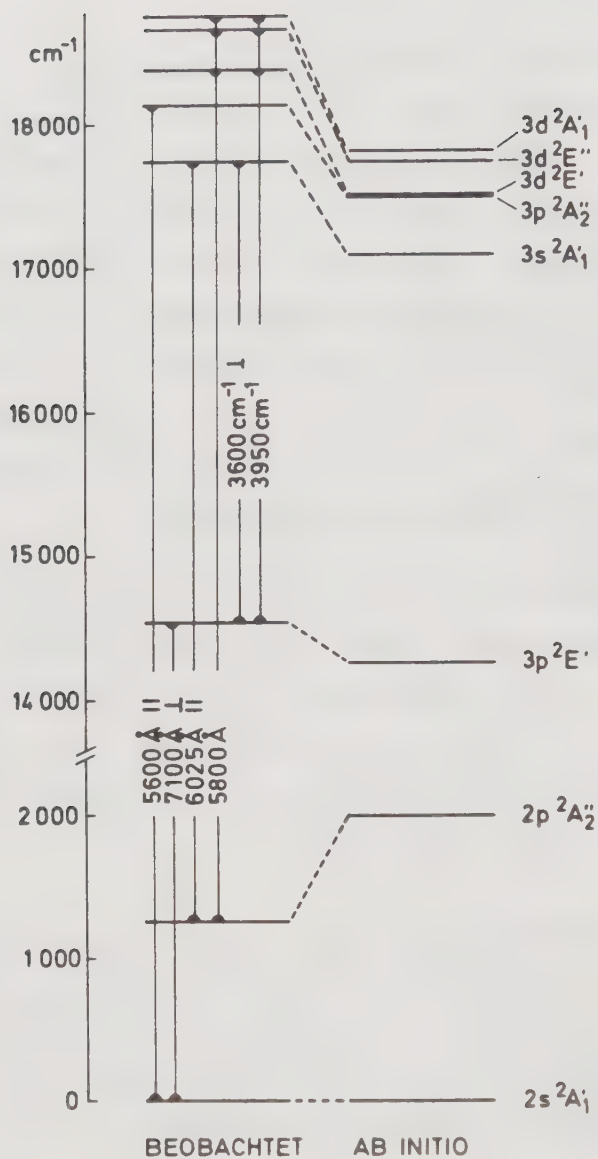


Abb. 4.4: Vergleich der beobachteten elektronischen Energien T_e mit den theoretischen von King und Morokuma /4.33/. Die Energie des untersten stabilen elektronischen Zustands wurde als Bezugspunkt genommen. Alle beobachteten Übergänge sind eingezeichnet.

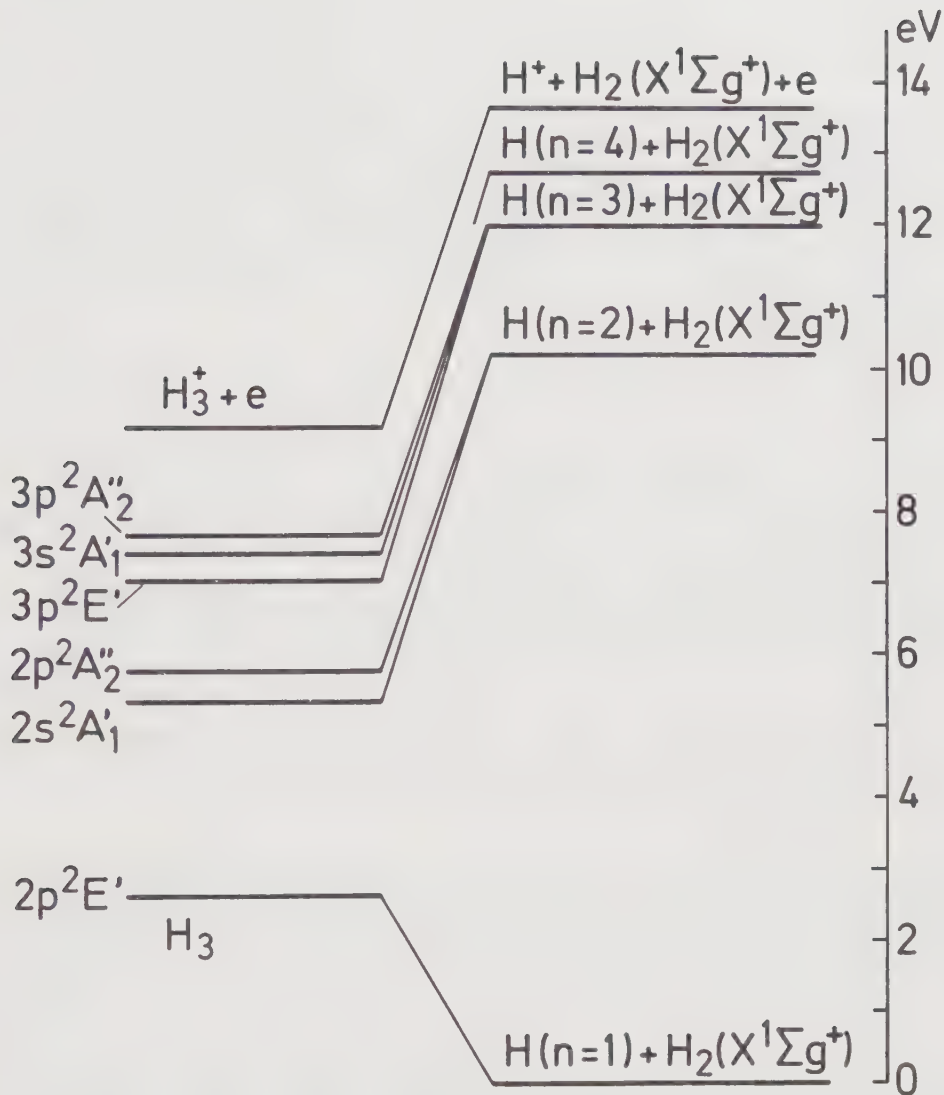


Abb. 4.5: Korrelation der elektronischen Zustände von H_3 mit denen von H_2+H . Die angeregten Zustände von H_2 sind nicht eingezeichnet. Der niedrigste dieser angeregten Zustände liegt bei 11,18 eV /nach 4.7/.

scheint für den Übergang $2s\ ^2A'_1 \rightarrow 2p\ ^2E'$ der Fall zu sein. Die unterschiedlichen Linienbreiten von H_3 und D_3 beruhen auf unterschiedlichen Franck-Condon-Faktoren.

Die Banden bei $5800\ \text{\AA}$ und $6025\ \text{\AA}$ haben das gemeinsame untere elektronische Niveau $2p\ ^2A'_2$ (Abb. 4.4). Die Linienbreiten von $0,3\ \text{cm}^{-1}$ für D_3 und $0,4$ bis $1,3\ \text{cm}^{-1}$ für

H_3 sind größer als die von D_2 - bzw. H_2 -Linien, die unter den gleichen Bedingungen beobachtet wurden. Der $2p\ ^2A''_2$ -Zustand kann nur durch Wechselwirkung zwischen der elektronischen Bewegung und der Rotation um eine Achse senkrecht zur Symmetrieachse in den $2p\ ^2E'$ -Zustand prädissoziieren. Für eine solche Prädissoziation erwartet man, daß die Linienbreite proportional zur Rotationsenergie um diese Achse ist.

Für H_3 zeigt die Linienbreite einen solchen Anteil, für D_3 nicht /4.7/. Hieraus folgt, daß die Prädissoziation des $2p^2A''_2$ -Zustands durch die ro-vibronische Wechselwirkung für H_3 stärker ist als für D_3 . Die Breite der Linien, bei denen das Molekül im unteren Zustand nicht rotiert, beruht auf einer anormalen Dopplerverbreiterung /4.7/. Prädissoziation in den $(n=3)$ -Zuständen konnte erst durch die Lebensdauermessungen in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen werden (s. Kap. 4.8).

Alle bisher besprochenen Banden sind (O-O)-Banden. Banden mit Schwingungsanregung werden in Kap. 4.7 diskutiert.

Alle niedrig liegenden elektronischen Zustände von H_3 sind Dublett-Zustände. Da die Dublett-Aufspaltung bisher in keiner Bande beobachtet wurde, ist sie sehr klein.

4.3.2 Rotationsstruktur der Banden

Die Feinstruktur der beobachteten Banden beruht auf der Rotation des Moleküls. Für einen nicht-entarteten vibronischen Zustand lautet der Ausdruck für die Rotationsenergie F :

$$F(N,K) = B N (N+1) - (B-C) K^2 \quad (4.6)$$

$$- D_N N^2 (N+1)^2 - D_{NK} N (N+1) K^2 - D_K K^4 + \dots$$

N ist der Gesamtdrehimpuls ohne Spin, K die Komponente von N in Richtung der Symmetrieachse. Die Rotationskonstanten C und B sind umgekehrt proportional zum Trägheitsmoment um die Symmetrieachse bzw. um eine Achse senkrecht dazu. D_N , D_{NK} und D_K sind Zentrifugalkonstanten, die mehr als hundert Mal kleiner sind als B und C.

Bei den Banden bei $6025 \text{ \AA}$ und $5600 \text{ \AA}$ sind die oberen und unteren Zustände nicht entartet, und die Rotationsenergie ist durch (4.6) gegeben. Das elektronische Übergangsdipolmoment steht parallel zur Symmetrieachse, und die Auswahlregeln lauten:

$$\Delta K = 0, \quad \Delta N = 0, \quad \pm 1$$

Für jedes K gibt es eine Subbande mit P-, Q- und R-Zweig, der aus Linien mit $\Delta N = -1, 0$ bzw. $+1$ besteht. Die K-Struktur kann nur in der $6025 \text{ \AA}$ -Bande aufgelöst werden. Aufgrund der diffusen Linien der $5600 \text{ \AA}$ -Bande und dem kleinen Unterschied von (B-C) im oberen und im unteren Zustand überlappen sich die Linien mit verschiedenem K.

Die Rotationsstruktur der Banden bei $5800 \text{ \AA}$ und $7100 \text{ \AA}$ ist wesentlich komplizierter, weil die oberen Zustände entartet sind. Das elektronische Übergangsmoment steht senkrecht auf die Symmetrieachse. Hieraus folgen die Auswahlregeln

$$\Delta K = \pm 1, \quad \Delta N = 0, \quad \pm 1$$

Im Ausdruck für die Rotationsenergie des $3p \text{ } ^2E'$ -Zustands, der die $7100 \text{ \AA}$ -Bande emittiert, kommen zu den Termen in

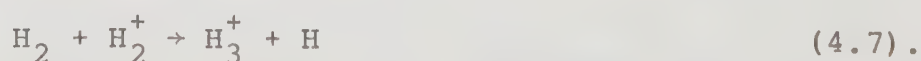
Gl. (4.6) noch weitere hinzu. Neben der Coriolis-Wechselwirkung, die jedes Rotationsniveau um $\pm 2 \zeta C K$ aufspaltet (ζ ist der Erwartungswert des elektronischen Drehimpulses um die Symmetrieachse), tritt noch der dynamische Jahn-Teller-Effekt auf. Man versteht darunter die vibronische Wechselwirkung, die in einem entarteten elektronischen Zustand auftritt, wenn es eine entartete Normalschwingung gibt.

Bei den 3d-Zuständen, die die 5800 Å-Bande emittieren, ergibt sich noch eine weitere Komplikation: Aufgrund des geringen Abstands des 3d-Niveaus werden diese durch die Rotation des Kerngerüsts gekoppelt. Jeder Rotationszustand ist deshalb eine Mischung der verschiedenen 3d-Zustände (L-Entkopplung). Hinzu kommt noch eine Kopplung der 3d-Zustände mit dem $3p^2 A_2''$ -Zustand.

Während alle anderen Banden vollständig gedeutet werden konnten, gibt es in der 5800 Å-Bande und der 3950 cm^{-1} -Bande, die beide vom 3d-Komplex emittiert werden, noch unverstandene Störungen und beobachtete Linien, die nicht zugeordnet werden konnten /4.10/.

4.4 Erzeugung der dreiatomigen Wasserstoffionen (*)

In einer Wasserstoffentladung entsteht H_2^+ durch Elektronenstoßionisation von H_2 . Beim ersten Stoß von H_2^+ mit H_2 bildet sich daraus H_3^+ durch die bekannte Ionen-Molekül-Reaktion



H_2 und H_2^+ haben bei der Annäherung keine Potentialbarriere zu überwinden, und der große Wirkungsquerschnitt von $\approx 100 \text{ Å}^2$ ist durch die langreichweitige Dipolwechselwirkung bestimmt /4.50/.

Aufgrund des großen Wirkungsquerschnitts dieser Reaktion und der Exoergizität von 1,7 eV /4.50/ ist diese Reaktion sehr effizient. Bei genügend hohem Druck in der Ionenquelle ist H_3^+ das häufigste Wasserstoffion (Abb. 4.6). Wegen des Energieüberschusses entsteht in Reaktion (4.7) H_3^+ mit Vibrationsanregung. Nach Berech-

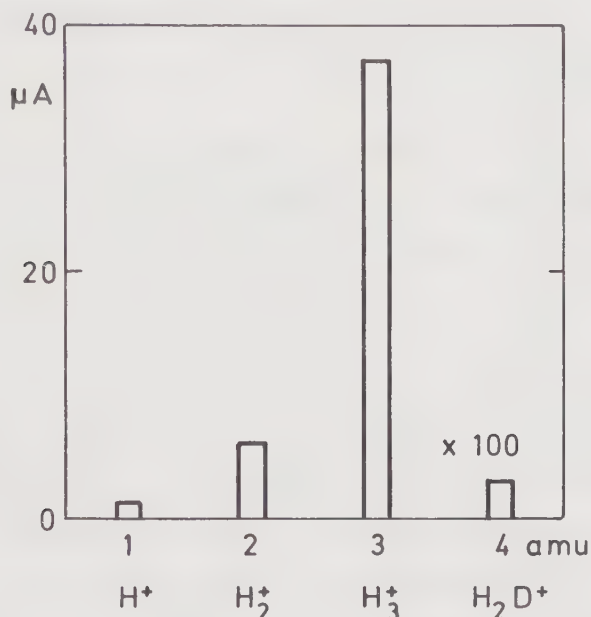


Abb. 4.6: Massenspektrum der aus der Ionenquelle extrahierten Ionen (Entladung bei 0,4 mbar in Wasserstoff im natürlichen Isotopenverhältnis $[\text{D}]/[\text{H}] = 1,5 \cdot 10^{-4}$).

nungen von Anicich und Futrell /4.56/ hat die Verteilung der Vibrationsenergie ein Maximum bei 1,5 eV, was etwa vier Vibrationsquanten von H_3^+ bzw. fünf von D_3^+ entspricht. In weiteren Stößen mit H_2 gibt H_3^+ die Schwingungsenergie ab. Die Zahl der Stöße zwischen Bildung und Extraktion von H_3^+ ist proportional zum Ionenquellendruck. Deshalb wurde in verschiedenen Experimenten beobachtet, daß H_3^+ bei größerem Ionenquellendruck weniger Schwingungsanregung hatte /4.57, 4.58/. Hinsichtlich der Zahl der Stöße, die zur vollständigen Schwingungsrelaxation nötig sind, gibt es unterschiedliche Auffassungen /4.56 - 4.58/.

Die Vibrationsverteilungen im neutralisierten Strahl und im Ionenstrahl sind ähnlich. Da die Lebensdauer der Schwingungsanregung je nach Zustand 10^{-3} s bis mehrere Jahre beträgt /4.55/ und die Flugzeit von der Ionenquelle bis zum Ladungsaustausch etwa $1 \mu\text{s}$ lang ist, bleibt der Schwingungszustand bis zum Ladungsaustausch erhalten. Aus Gründen, die in Kap. 3.2 beim HeH^+ näher erläutert wurden, ändert sich die Schwingungsanregung bei der Neutralisation nur wenig.

Abbildung 4.7 zeigt, wie entscheidend die Wahl des Ionenquellen-Drucks für die Beobachtung der D_3 -Spektren ist. Betrachtet man zunächst nur den Druckbereich von 0 bis 1,4 mbar, so sieht man, daß I_0 und I_1 , die ein Maß für die Zahl der gebildeten D_3 -Moleküle ohne Schwingungsanregung bzw. mit einem Quant der e' -Schwingung sind, mit steigendem Ionenquellendruck größer werden. Dies ist nach den obigen Ausführungen verständlich, denn nach der Bildung benötigen die meisten D_3^+ -Ionen noch mindestens einen weiteren Stoß, um in die untersten Schwingungsniveaus zu relaxieren. Abbildung 4.7 zeigt auch, daß bei zu niedrigem Ionenquellendruck trotz hohem D_3^+ -Strom die Emission von schwingungslosem D_3 fast eine Größenordnung geringer ist als bei optimalem Druck. Bei der Identifikation von D_3 -Banden mit Schwingungsanregung kann ausgenutzt werden, daß die relative Stärke der Banden mit Schwingungsanregung im oberen Zustand (I_1/I_0) mit wachsendem Ionenquellendruck abnimmt (Abb. 4.7).

Steigt der Druck in der Ionenquelle über 1,5 mbar, so ist D_3^+ wieder weniger relaxiert. In diesem Druckbereich, in dem normalerweise keine Spektren aufgenommen wurden, spielen wahrscheinlich Stöße bei der Extraktion eine Rolle. Bei einem Wirkungsquerschnitt von $100 \text{ \AA}^2$ für Ionen-Molekül-Stöße wird die freie Weglänge kleiner als $25 \mu\text{m}$, während die Düse einen Durchmesser von $150 \mu\text{m}$ hat.

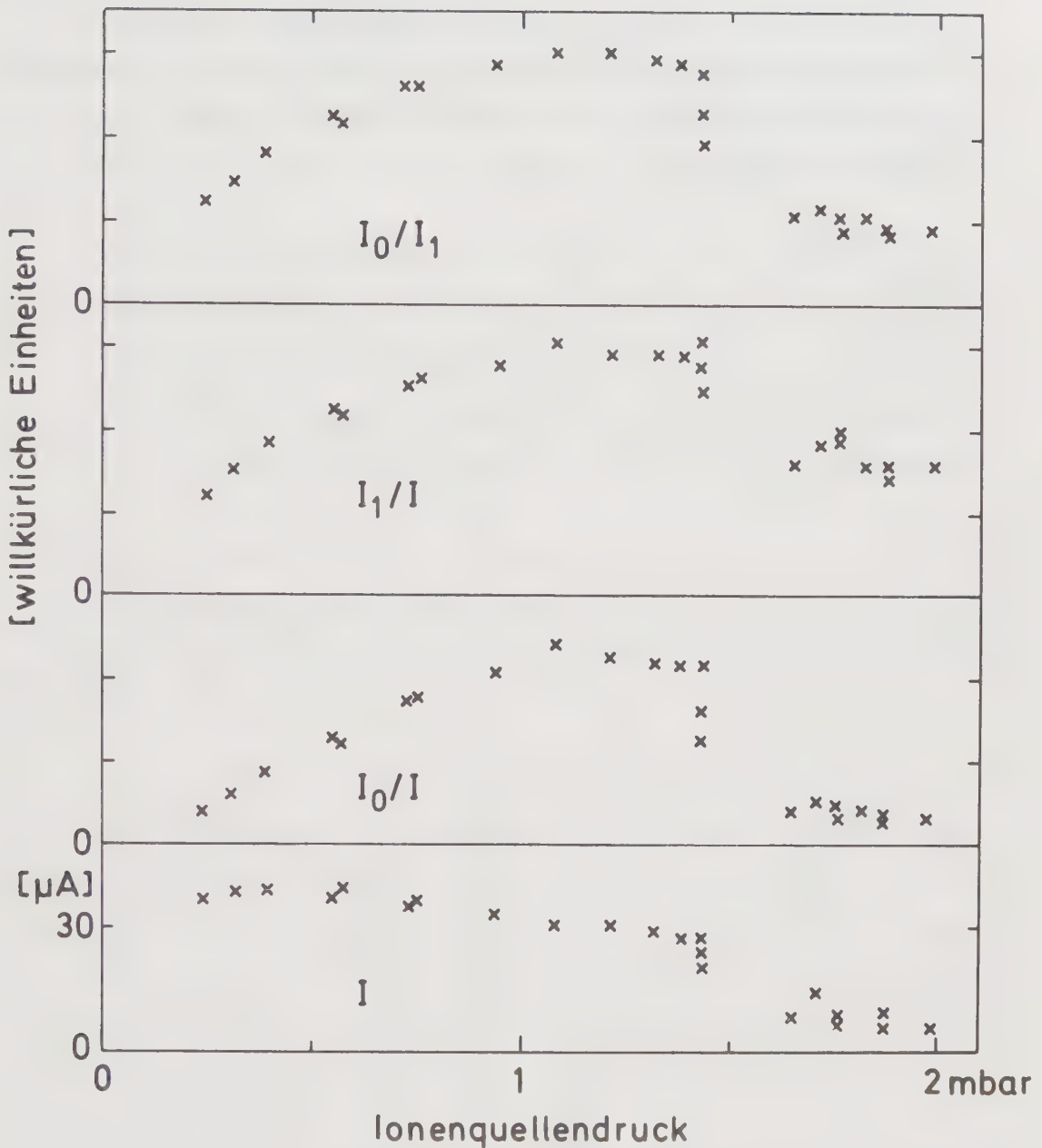


Abb. 4.7: Abhängigkeit des D_3^+ -Ionenstroms I und der Stärke I_0 und I_1 zweier D_3 -Banden vom Ionenquellendruck bei konstantem Entladestrom. I_0 ist proportional zur Zählrate bei 5600 Å (10 Å Auflösung), wo schwingungsloses D_3 stark emittiert. I_1 wurde in analoger Weise bei 6245 Å bestimmt. An dieser Stelle ist die Emission von D_3 mit einem Quant in der e' -Schwingung stark (s. Kap. 4.7.1). I_0 und I_1 sind ein Maß für die Zahl der erzeugten D_3 -Moleküle im jeweiligen Schwingungszustand.

Betrachtet man die verschiedenen indirekten Methoden, mit denen versucht wurde, die Schwingungsanregung von H_3^+ zu bestimmen /4.57, 4.58 und Referenzen in 4.58/, so scheint die hier verwendete Methode, nämlich spektroskopische Beobachtung des neutralisierten Ions, eindeutige Aussagen zu erlauben.

Zur Erzeugung von H_3 wurde eine neue Ionenquelle verwendet, die noch nie mit D_2 in Berührung gekommen war. Auf Masse 3 traten neben $40 \mu\text{A}$ H_3^+ aufgrund des natürlichen Isotopenverhältnisses von $1,5 \cdot 10^{-4}$ etwa 2 nA HD^+ auf. Die stärksten D_3^+ -Ströme lagen bei $50 - 80 \mu\text{A}$. Auf Masse 6 gibt es keine Masseninterferenz.

D_2H^+ wurde in einer 1:1-Mischung von H_2 und D_2 erzeugt. In Abb. 4.8 ist das Massenspektrum einer solchen Entladung zu sehen. In einer 1:1-Mischung sollten sich in

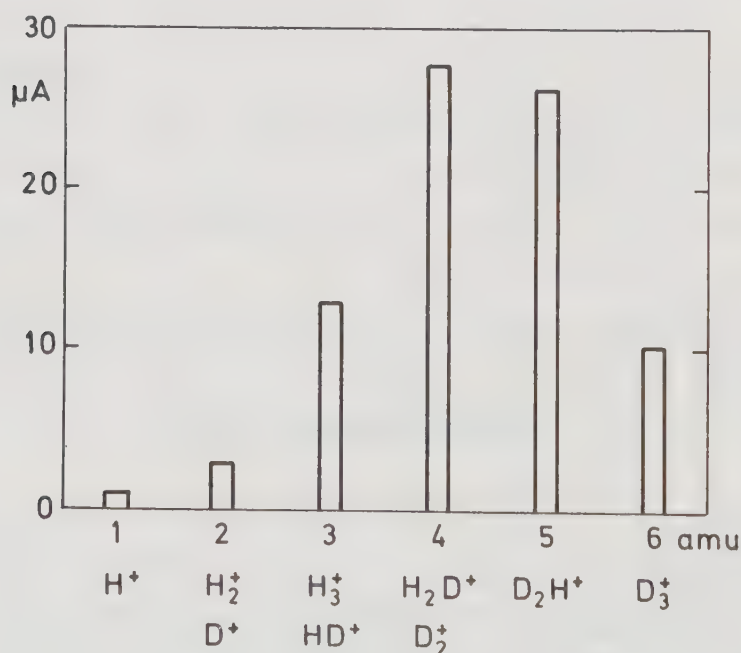
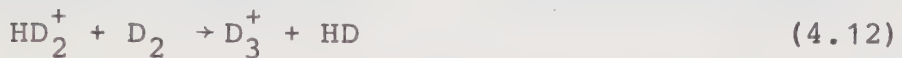
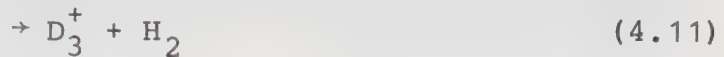
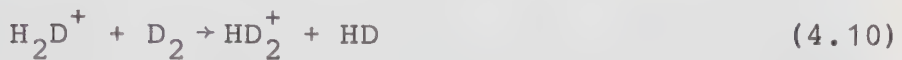
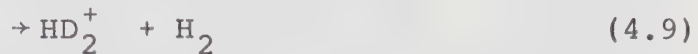
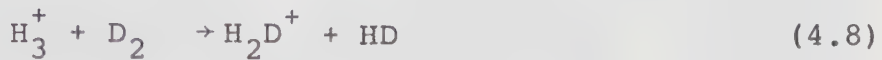


Abb. 4.8: Massenspektrum der aus der Ionenquelle extrahierten Ionen (Entladung bei etwa 1 mbar in einer 1:1-Mischung von H_2 und D_2).

grober Näherung die Ströme für H_3^+ , H_2D^+ , D_2H^+ und D_3^+ wie die statistischen Faktoren (1 : 3 : 3 : 1) verhalten. Wie in Abb. 4.8 am deutlichsten an Masse 5 und 6 erkennbar ist, sind die Ströme für die schwereren Isotopenmischungen höher als nach den statistischen Faktoren erwartet. Dies liegt daran, daß die Isotopenaustauschreaktionen



exoergisch sind aufgrund der Unterschiede in den Nullpunktsenergien. Die Exoergizität der Reaktionen (4.8) - (4.12) beträgt 39, 165, 72, 230 bzw. 104 cm^{-1} /4.59/.

Bei der Erzeugung von H_2D^+ war die Masseninterferenz mit D_2^+ zu beachten. Um nach der Neutralisation Störungen der H_2D -Spektren durch D_2 -Emission gering zu halten, wurde eine 10:1-Mischung von H_2 und D_2 verwendet. Gegenüber der 1:1-Mischung war zwar der H_2D^+ -Strom um ein Drittel kleiner, dafür lag aber die D_2^+ -Beimischung bei $\leq 0,1 \mu A$ (anstatt 2-3 μA). Es wurde auch versucht, H_2D^+ in einer HD-Entladung zu erzeugen. Die Erwartung, daß in einer solchen Entladung D_2^+ schwächer ist, erfüllte sich nicht. Das Massenspektrum war identisch zu dem einer Entladung in einer 1:1-Mischung von H_2 und D_2 .

4.5 Überblick über die beobachteten Spektren

Abbildung 4.9 zeigt den leuchtenden D_3 -Molekularstrahl nach dem Ladungsaustausch. Die Photographie gibt mit geringerer Brillanz den Eindruck wieder, den ein Beobachter

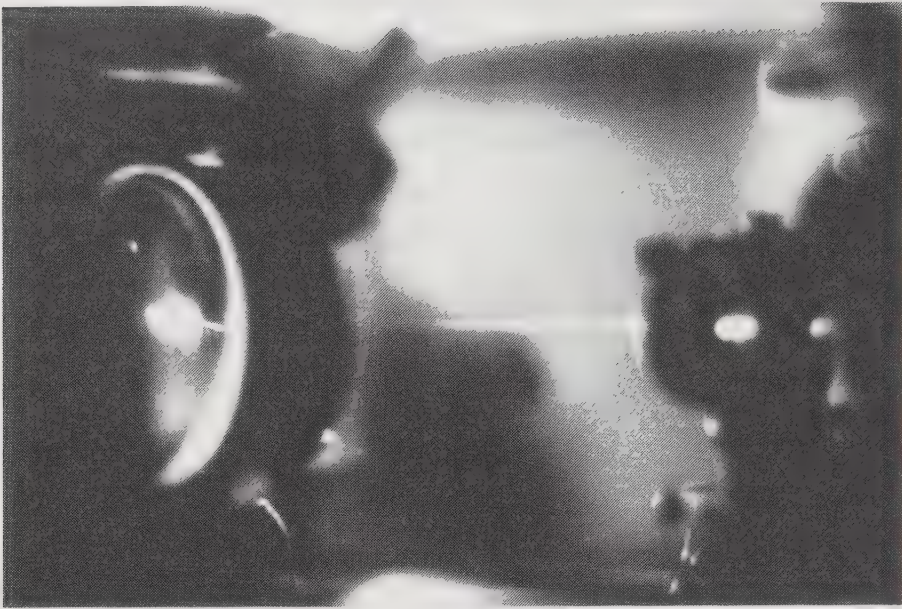


Abb. 4.9: Emission angeregter D_3 -Moleküle. Der Ionenstrahl wird von rechts durch die Ladungsaustauschzelle fokussiert. Durch das Fenster der Zelle beobachtet man blaue Emission von angeregtem Kalium. Nach der Zelle ist D_3 -Fluoreszenz fast frei von jeder Überlagerung sichtbar. Es überwiegt die gelbe 5600 Å-Bande. Eine Aufweitung des Strahls durch den Ladungsaustausch ist nicht erkennbar. Nach der Zelle (Durchmesser ca. 2 cm) nimmt die Intensität der Fluoreszenz innerhalb weniger cm deutlich ab. Bei bekannter Geschwindigkeit der Moleküle (1 cm/14 ns) ergibt sich daraus eine Lebensdauer von etwa 30 ns.

mit bloßem Auge hat. Die spektrale Zerlegung dieser Emission (Abb. 4.10) ergibt, daß die stärksten Banden im gelben und roten Spektralbereich liegen. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit des Auges für gelbes Licht erscheint der D_3 -Strahl gelb. Die Emission von D_2H , H_2D und H_3 ist schwächer, aber auch noch deutlich mit bloßem Auge zu erkennen.

Abbildung 4.10 gibt einen Überblick über die Spektren von allen vier Isotopenmischungen. Man erkennt gut die relative Stärke der verschiedenen Banden. Je leichter das Molekül ist, umso schwächer wird die Bande bei $7100 \text{ \AA}$. Dies liegt, wie im Kapitel 4.8 gezeigt wird, an der immer kürzer werdenden Lebensdauer des entsprechenden angeregten Zustands. Beobachtet man die $7100 \text{ \AA}$ -Bande durch das Fenster der Ladungsaustauschzelle, d.h. am Ort der Entstehung der Moleküle, ist die Intensität bei H_2D und H_3 um einen Faktor 10 erhöht, bei D_3 und D_2H nur unwesentlich. (Störende Alkaliliniien sind allerdings um eine bis zwei Größenordnungen stärker.) Die Banden mit Vibrationsanregung sind um eine bis zwei Größenordnungen schwächer als die zugehörigen (O-O)-Banden (s. Kap. 4.7).

Berücksichtigt man die Ionenströme (35, 20, 20 bzw. 40 μA für D_3^+ , D_2H^+ , H_2D^+ bzw. H_3^+) und die Spaltbreite des Monochromators* (0,2, 0,3, 0,3 bzw. 0,4 mm), so kann man auch die Stärke der Banden für die verschiedenen Isotopenmischungen vergleichen. Auch hier ergibt sich eine um so schwächere Emission, je leichter das Molekül ist. Das bedeutet, daß bei den leichteren Isotopenmischungen strahlungslose Prozesse eine größere Rolle spielen. Dementsprechend wurden die Spektren von H_2D und H_3 als letzte gefunden, und ihr Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist schlechter als bei D_3 und D_2H .

* Die beobachtete Photonenzählrate ist bei diskreten Linien proportional zur Spaltbreite, bei einer kontinuierlichen Bande zum Quadrat der Spaltbreite. Bei den folgenden Spektren wird immer die Spaltbreite angegeben. Die spektrale Auflösung ergibt sich durch Multiplikation mit der Dispersion des Monochromators ($12 \text{ \AA/mm}$ bei $6000 \text{ \AA}$). Hinzu kommt eine Dopplerbreite von etwa $1 \text{ \AA}$, da bei allen Messungen am dreiatomigen Wasserstoff noch das anamorphotische Abbildungssystem verwendet wurde (s. Kap. 2.6).

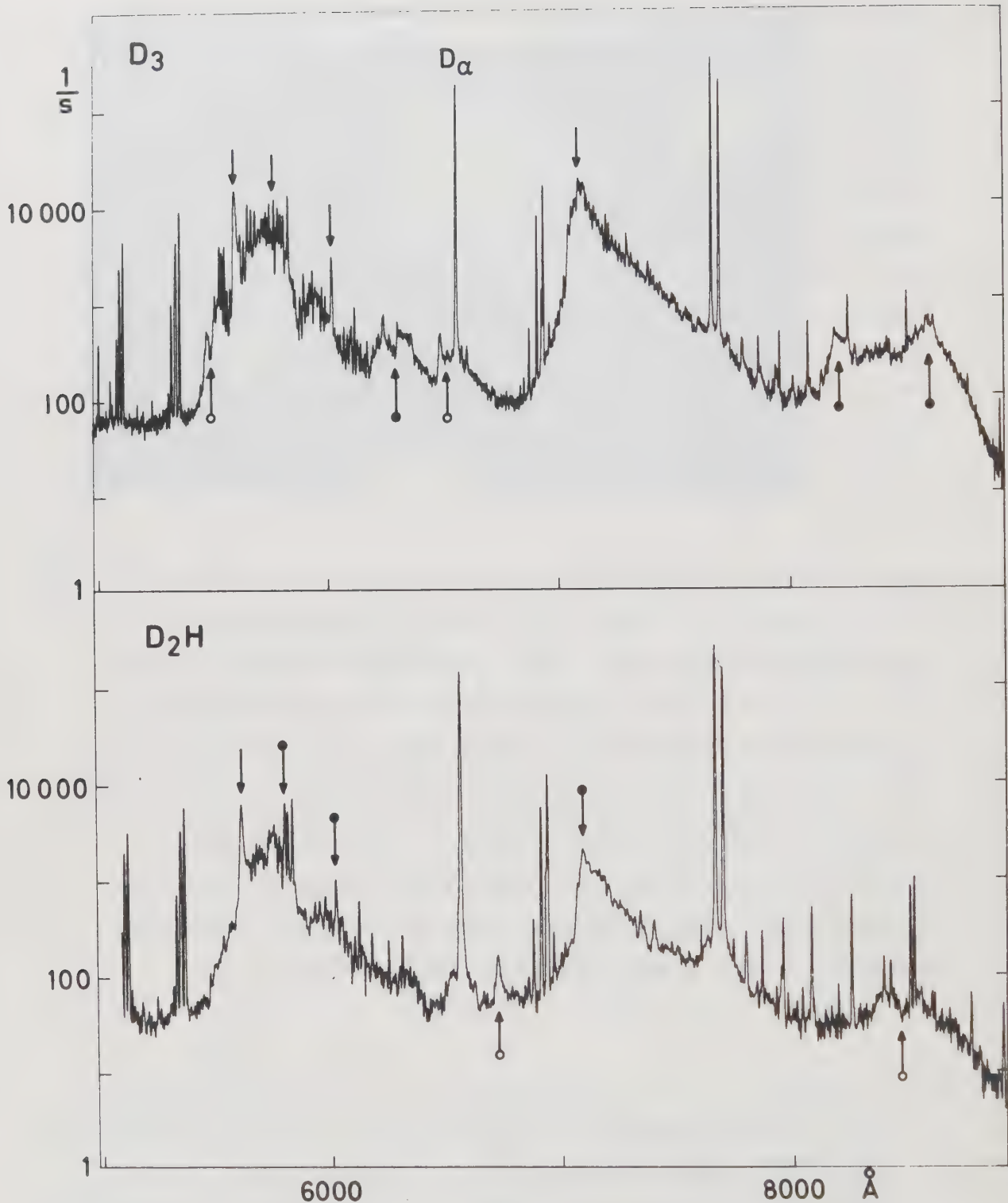
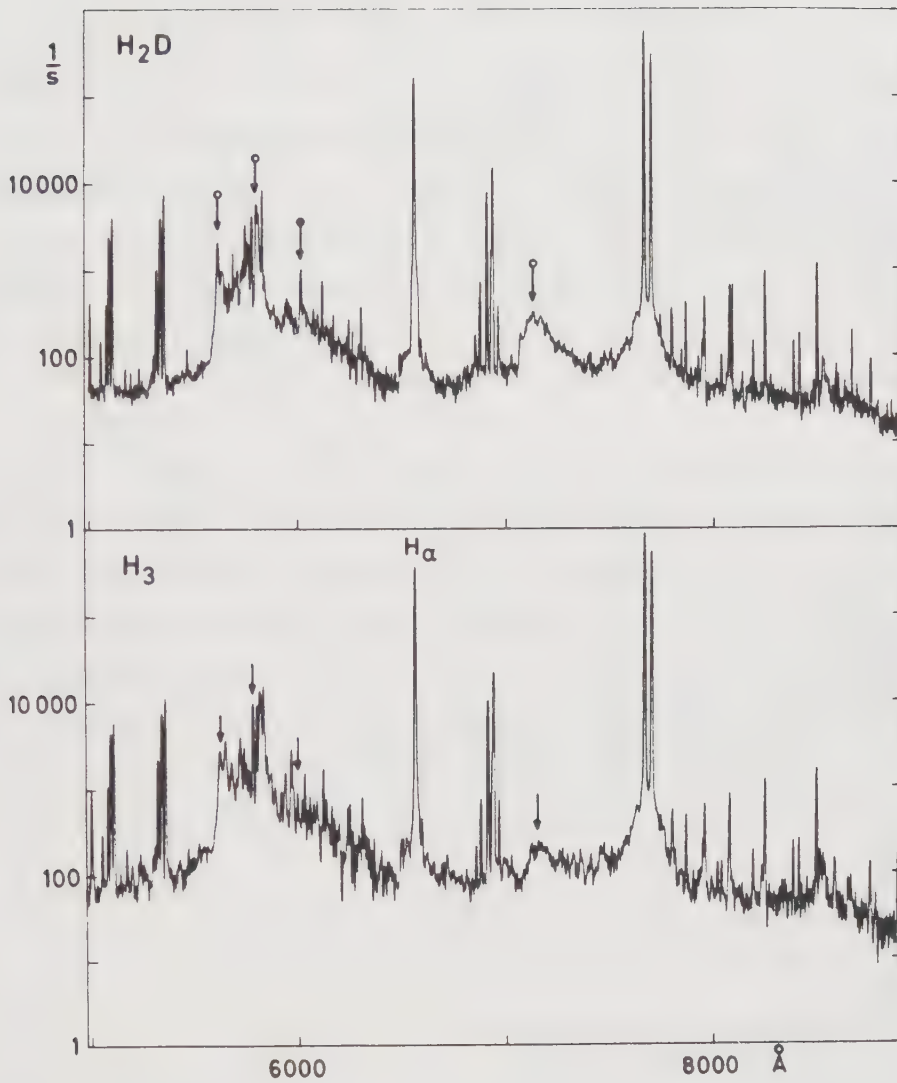


Abb. 4.10: Übersichtsspektren von allen vier Isotopenmischungen des dreiatomigen Wasserstoffmoleküls (Auflösung 3-7 Å), beobachtet einige Millimeter nach dem Ladungsaustausch mit Kalium. Die Pfeile von oben markieren die (O-O)-Banden bei 5600 Å, 5800 Å, 6025 Å und 7100 Å, die von unten Banden mit Schwingungsanregung. Ein heller Kreis am Pfeil bedeutet, daß diese Bande erst-



mals in dieser Arbeit beobachtet wurde. Banden mit einem dunklen Kreis wurden in der Literatur erwähnt, allerdings ohne Aussage über die Struktur dieser Banden. Daneben sieht man atomare Linien von Wasserstoff und Kalium. Ferner tritt noch Emission angeregter zweiatomiger Wasserstoffmoleküle auf. Diese entstehen durch Dissoziation von dreiatomigem Wasserstoff und anschließender Stoßanregung mit Kalium. Die beobachtete Intensität dieser Emission wird auf maximal einige hundert Photonen/s geschätzt (s. Kap. 4.9.2).

Anders verhält es sich bei Beobachtung der Spektren in einer Gasentladung. Herzberg und Mitarbeiter /4.7 - 4.10/ konnten alle bisher bekannten (O-O)-Banden von D_3 und H_3 beobachten, wobei die H_3 -Banden deutlich schwächer waren. Bei D_3 erwähnen Herzberg und Watson /4.8/ auch Emission bei 8500 Å, 8250 Å und 6250 Å von Banden mit Schwingungsanregung. In einer H_2/D_2 -Mischung emittieren H_2 , D_2 , HD, H_3 , D_3 , H_2D und D_2H gleichzeitig, weshalb Dabrowski und Herzberg /4.7/ nur wenige Linien von H_2D und D_2H bei 6025 Å identifizieren konnten. Erst mit der Ionenstrahlmethode konnten Figger et al. schwache Emission der anderen (O-O)-Banden von D_2H beobachten /4.14/.

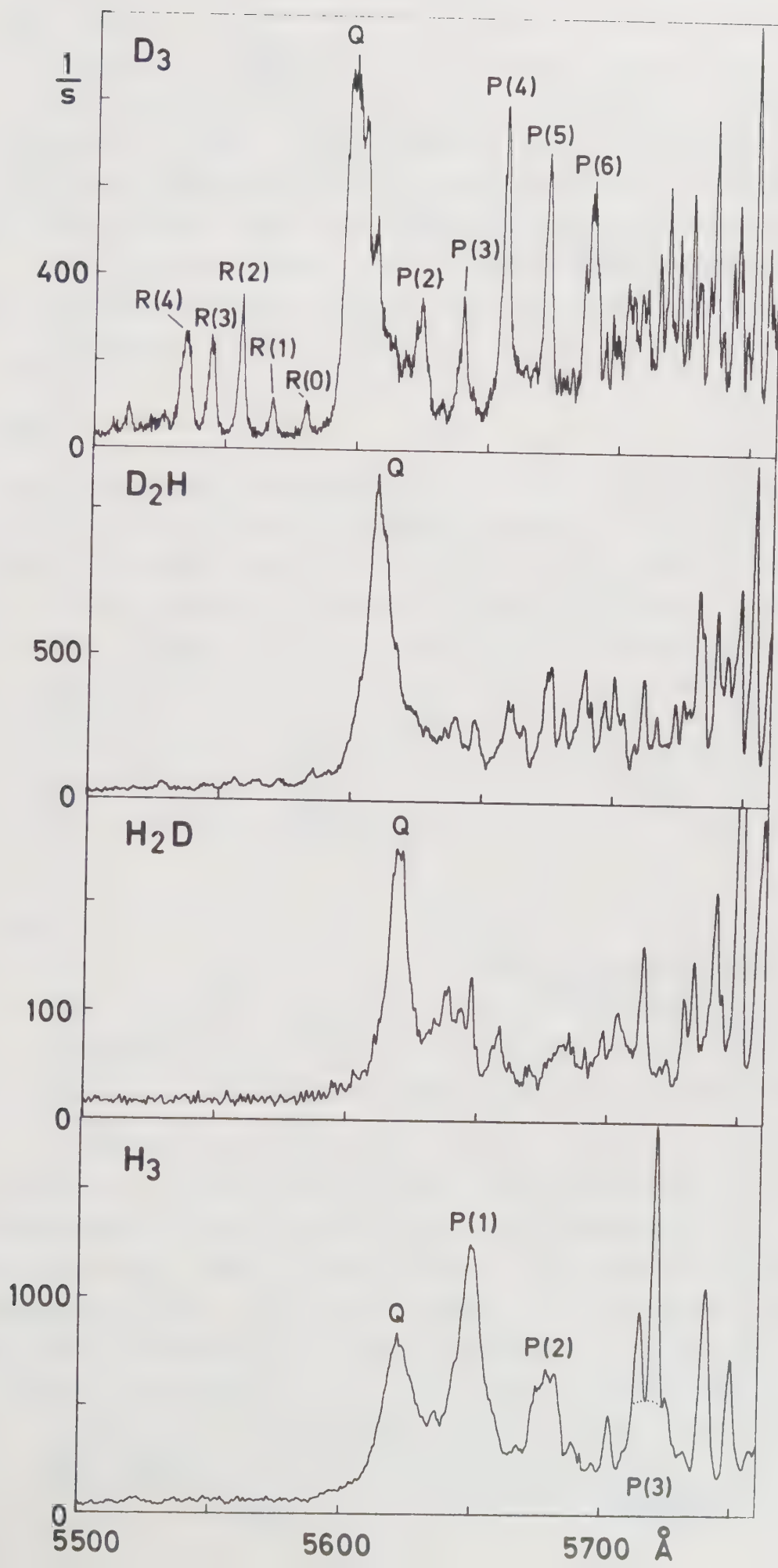
In den nächsten beiden Kapiteln werden mehrere Banden des dreiatomigen Wasserstoffs vorgestellt, die erstmals beobachtet werden konnten. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, wurde noch nicht versucht, ihre Rotationsstruktur zu analysieren. Mit Hilfe der Fit- und Simulationsprogramme, die zur Deutung der HeH-Spektren entwickelt wurden, sollte es möglich sein, auch für den dreiatomigen Wasserstoff zahlreiche neue Molekülkonstanten zu bestimmen.

4.6 (O-O)-Banden von D_3 , D_2H , H_2D und H_3

4.6.1 Die Banden bei 5600 Å

Abbildung 4.11 zeigt die 5600 Å-Banden von allen vier Isotopenmischungen. Da die Energie der Nullpunktsschwingung im

Abb. 4.11: Die Banden bei 5600 Å von allen vier Isotopenmischungen des dreiatomigen Wasserstoffmoleküls (Spaltbreite 0,05, 0,1, 0,1 bzw. 0,2 mm). Sie entsprechen dem Übergang $3p^2 A_2'' \rightarrow 2s^2 A_1'$ (D_3 , H_3) bzw. $3p^2 B_1 \rightarrow 2s^2 A_1$ (D_2H , H_2D). Das langwellige Ende dieser Banden ist bereits von der 5800 Å-Bande überlagert, die eine kleinere Linienbreite hat, wie in der Abbildung deutlich sichtbar ist.



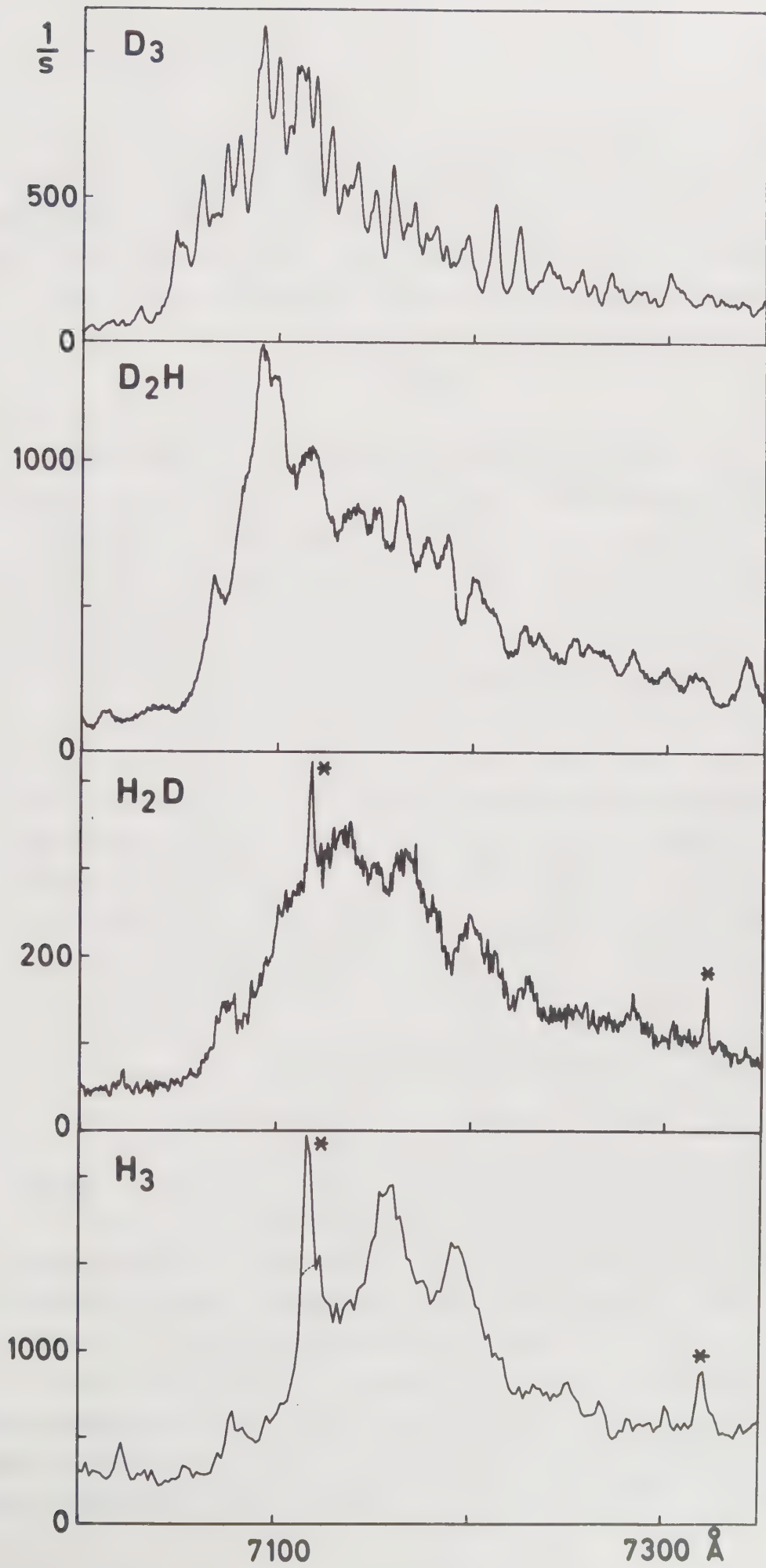
oberen bzw. unteren Zustand mit zunehmender Molekülmasse kleiner wird, verschiebt sich der Q-Zweig (Übergänge mit $\Delta N = 0$) zu kürzeren Wellenlängen. Für D_3 und H_3 sind die Zuordnungen zu den beobachteten Linien angegeben. Da D_2H und H_2D asymmetrische Kreiselmoleküle sind, ist die Rotationsstruktur ihrer Banden komplizierter. Auffallend ist der schwache R-Zweig bei D_2H , H_2D und H_3 . Die Linienbreite wird von D_3 über D_2H und H_2D zu H_3 immer größer und bedeutet immer stärkere Prädissoziation des unteren Niveaus (siehe Kap. 4.3.1).

Im Gegensatz zu Abb. 4.1, wo ein D_3 -Spektrum zu sehen ist, das in einer Hohlkathodenentladung beobachtet wurde, sind die Spektren fast völlig frei von störender Emission anderer Moleküle. Durch Neutralisation eines HD^+ -Strahls wurde gezeigt, daß die HD^+ -Beimischung zu H_3^+ im gesamten untersuchten Spektralbereich die beobachtete Photonenzählrate nur um maximal 10/s erhöht. In analoger Weise ergab sich, daß die D_2^+ -Beimischung zu H_2D^+ je nach Auflösung und Spektralbereich bis zu 100/s zur Photonenzählrate beitragen kann. In Abb. 4.11 ist der Beitrag von $\leq 20/s$ nicht zu sehen.

4.6.2 Die Banden bei 7100 Å

Die Banden bei 7100 Å (Abb. 4.12) zeigen dieselben Regelmäßigkeiten wie die Banden bei 5600 Å: je leichter die Isotopenmischung ist, desto weiter verschiebt sich die

Abb. 4.12: Die Banden bei 7100 Å von allen vier Isotopenmischungen des dreiatomigen Wasserstoffmoleküls (Spaltbreiten 0,05, 0,2, 0,1 bzw. 0,3 mm). Sie entsprechen dem Übergang $3p^2 E' \rightarrow 2s^2 A_1'$ (D_3, H_3) bzw. $3p^2 (A_1, B_2) \rightarrow 2s^2 A_1$ (D_2H, H_2D). Die H_3 -Bande konnte nur innerhalb der Ladungsaustauschzelle aufgenommen werden, die anderen wurden einige Millimeter danach beobachtet. Die mit einem Stern markierten Linien stammen vom Ladungsaustauschmedium.



Bande ins Rote und desto breiter sind die Linien. Die Gleichheit der Linienbreiten bei beiden Banden beruht darauf, daß der untere elektronische Zustand derselbe ist. Die Ähnlichkeit bei der Verschiebung der Banden zeigt, daß die Vibrationsfrequenzen in den oberen Zuständen der beiden Banden ähnlich sind.

In Abb. 4.13 werden die Spektren bei $7100 \text{ \AA}$ verglichen, die nach Neutralisation von D_2H^+ mit Cs bzw. K beobachtet wurden. Die Rotationsstruktur ist unabhängig vom Alkalimetall. Wie in Kap. 3.2 näher diskutiert wurde, erwartet man ja, daß die Rotations- und Vibrationsverteilung der neutralen Moleküle weitgehend von denen der Ionen in der Ionenquelle bestimmt werden.

Die komplizierte Rotationsstruktur der $7100 \text{ \AA}$ -Banden von H_3 und D_3 wurde von Herzberg und Watson /4.8/ vollständig gedeutet. Alle Linien, die sie für D_3 beobachten konnten, lagen zwischen $7030 \text{ \AA}$ und $7350 \text{ \AA}$, und die zugeordneten unteren Zustände hatten als Rotationsquantenzahl $N'' \leq 7$. Am Übersichtsspektrum (Abb. 4.10) erkennt man, daß sich die Bande noch fast bis $8000 \text{ \AA}$ erstreckt. In Abb. 4.14 ist dieser Teil vergrößert dargestellt.

Um die beobachteten Strukturen zu identifizieren, wurden mit den Molekülkonstanten aus /4.8/ und /4.9/ Linienpositionen berechnet. Für die Berechnung der Intensitäten wurden die einfachen Hönl-London-Faktoren, eine Rotations-temperatur von 600 K und eine Linienbreite von $3 \text{ \AA}$ verwendet. Diese Simulation ergab zwischen $7350 \text{ \AA}$ und $7550 \text{ \AA}$ 18 Linien, die sich eindeutig den von 1-18 durchnummerierten Linien zuordnen ließen (Tabelle 4.1). Für die ersten Linien stimmten die berechneten und beobachteten Wellenlängen gut

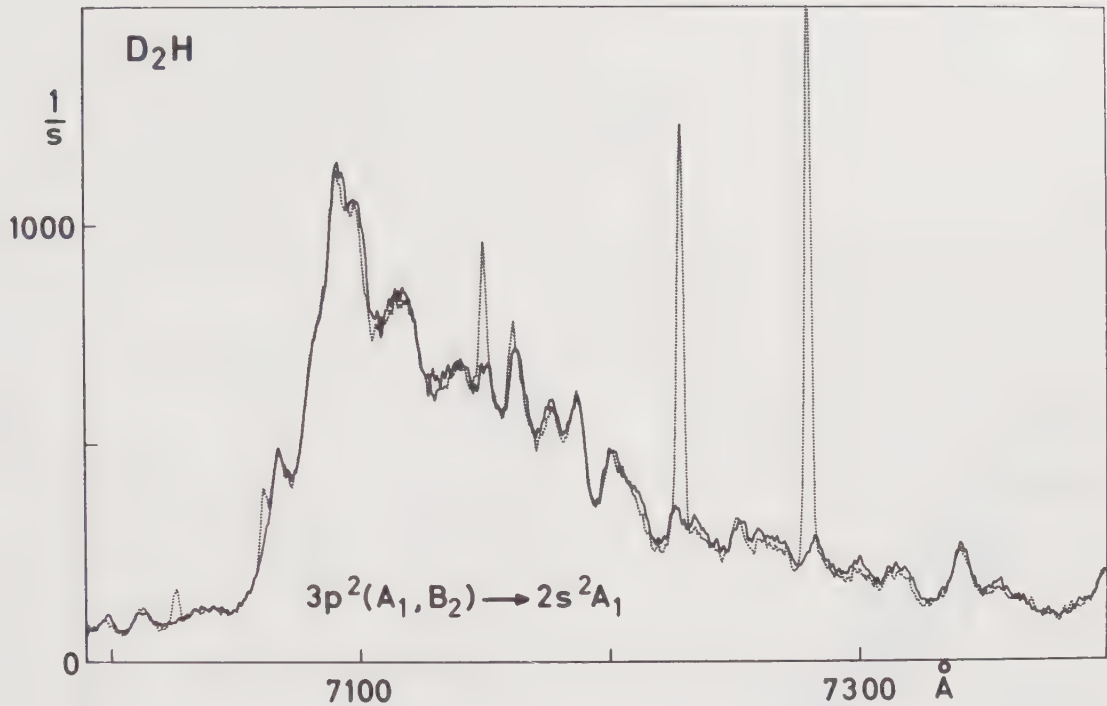


Abb. 4.13: D_2H -Emission bei 7100 Å (Spaltbreite 0,2 mm) nach Ladungsaustausch mit K (durchgezogene Linie) bzw. Cs (gepunktete Linie). Die Zählraten, die nach Ladungsaustausch mit K beobachtet wurden, wurden zur Normierung mit 0,82 multipliziert. Der Vergleich der beiden Spektren zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Spektren sowie die Unabhängigkeit der Bandenstruktur vom Alkalimetall.

Die Linien, die nur nach Ladungsaustausch mit Cs auftreten, sind viel stärker, wenn die Emission durch das Fenster in der Ladungsaustauschzelle beobachtet wird. Dies beweist, daß sie von angeregtem Cäsium (bzw. Verunreinigungen des Cs) emittiert werden. Sie konnten nicht alle mit Hilfe von Spektraltabellen identifiziert werden.

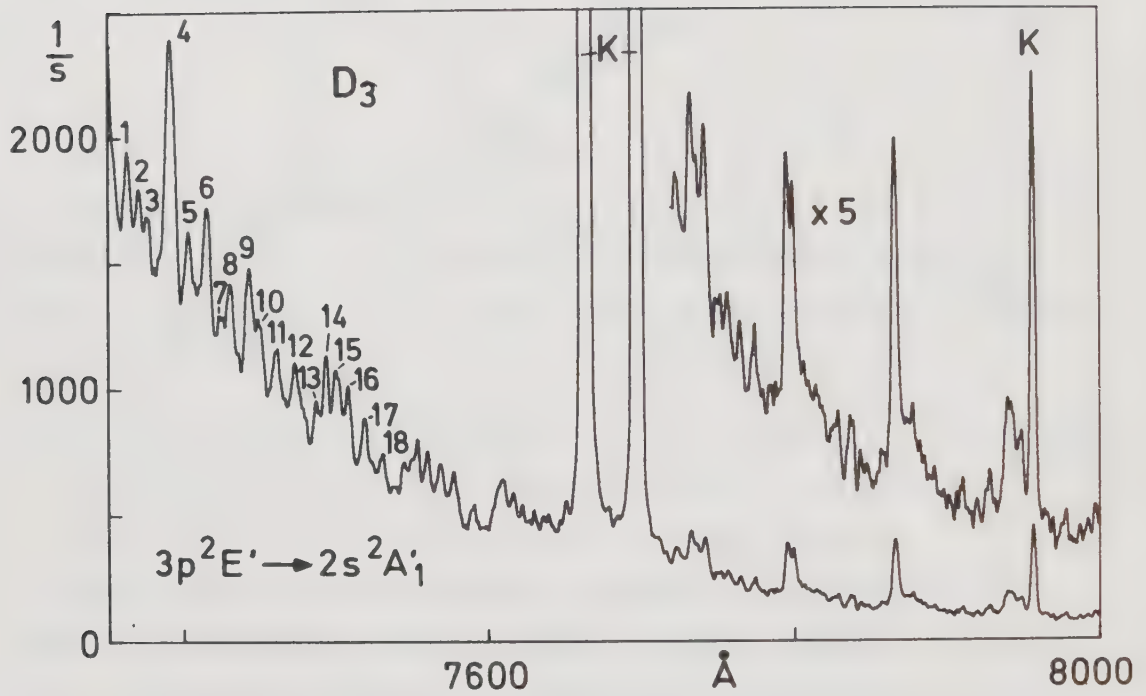


Abb. 4.14: D_3 -Spektrum zwischen $7350 \text{ \AA}$ und $8000 \text{ \AA}$ (Spaltbreite $0,2 \text{ mm}$). Es stellt den langwelligen Ausläufer der $7100 \text{ \AA}$ -Bande dar. Die Zuordnungen zu den Linien 1-18 finden sich in Tabelle 4.1.

Linie	Zuordnungen
1	$r_{Q_7}(11), r_{Q_9}(10), r_{P_2}(7), P_{P_3}(11)$
2	$r_{Q_8}(11), r_{Q_1}(12)$
3	$r_{P_3}(7)$
4	$r_{P_O}(8), r_{P_4}(7), r_{Q_{10}}(11)$
5	$r_{Q_9}(12), r_{P_2}(8)$
6	$r_{Q_{10}}(12), r_{P_3}(8)$
7	$r_{Q_{11}}(12)$
8	$r_{Q_9}(13), r_{P_4}(8)$
9	$r_{P_1}(9)$
10	$r_{P_5}(8), r_{P_2}(9)$
11	$r_{P_3}(9), r_{Q_{12}}(13)$
12	$r_{P_4}(9)$
13	$r_{P_5}(9)$
14	$r_{P_O}(10), r_{P_1}(10)$
15	$r_{P_2}(10), r_{P_6}(9)$
16	$r_{P_3}(10)$
17	$r_{P_4}(10), r_{P_7}(9)$
18	$r_{P_5}(10)$

Tabelle 4.1: Zuordnungen zu den Linien der 7100 Å-Bande von D_3 in Abb. 4.14. Es sind nur die stärksten Übergänge aufgeführt, die zu der beobachteten Linie beitragen.

überein, bei den letzten mußten zu den berechneten Werten 2 Å addiert werden, um mit den beobachteten im Einklang zu stehen. Da die Rotationsquantenzahlen dieser erstmals beobachteten Übergänge größer sind als die der bisher bekannten, ist es nicht überraschend, wenn höhere Rotationskonstanten leicht korrigiert werden müssen. Auch die weiteren Linien bis zu den K-Linien in Abb. 4.14 ließen sich mit Hilfe einer vorläufigen Simulation der 7100 Å -Bande zuordnen.

4.6.3 Weitere (O-O)-Banden

Herzberg et al. /4.10/ beobachteten bei H_3 bzw. D_3 noch eine Bande bei 5800 Å , die sie dem $(3d \rightarrow 2p^2 A_2'')$ -Übergang zuordneten. Diese und die analogen Banden von D_2H und H_2D , die zu dem $(3d \rightarrow 2p^2 B_1)$ -Übergang gehören, wurden ebenfalls beobachtet, wie in Abb. 4.10 und 4.11 zu sehen ist.

Die Bande von H_3 bzw. D_3 bei 6025 Å zeichnet sich durch einen dominanten Q-Zweig und scharfe Linien aus, die die Auflösung der K-Struktur erlauben /4.7/. Wegen zu geringer Auflösung ($\geq 1 \text{ Å}$) konnte der Q-Zweig nicht aufgelöst werden. Einer breiten Linie, die für D_3 und D_2H bei 6021 Å , für H_3 und H_2D bei 6019 Å beobachtet wurde, wird vorläufig der Q-Zweig dieser Bande zugeordnet.

Emission von höheren Rydbergzuständen mit $n \geq 4$ wurde bisher nicht beobachtet. Die Emission der Übergänge $(n=4) \rightarrow (2p^2 A_2'', 2s^2 A_1')$ sollte zwischen 4300 Å und 4900 Å liegen /4.33/. In diesem Bereich emittieren die Ionen aller Alkalimetalle stark, was die Beobachtung schwacher Banden stört. Nur bei 4500 Å konnte eine Struktur beobachtet werden, die bei Neutralisation von D_3^+ mit K und Cs auftritt. Diese Struktur in Abb. 4.15 konnte nicht tabellierten K-Linien zugeordnet werden. Infrage käme noch D_2 -Emission aufgrund der Stoßanregung der Dissoziationsprodukte von D_3

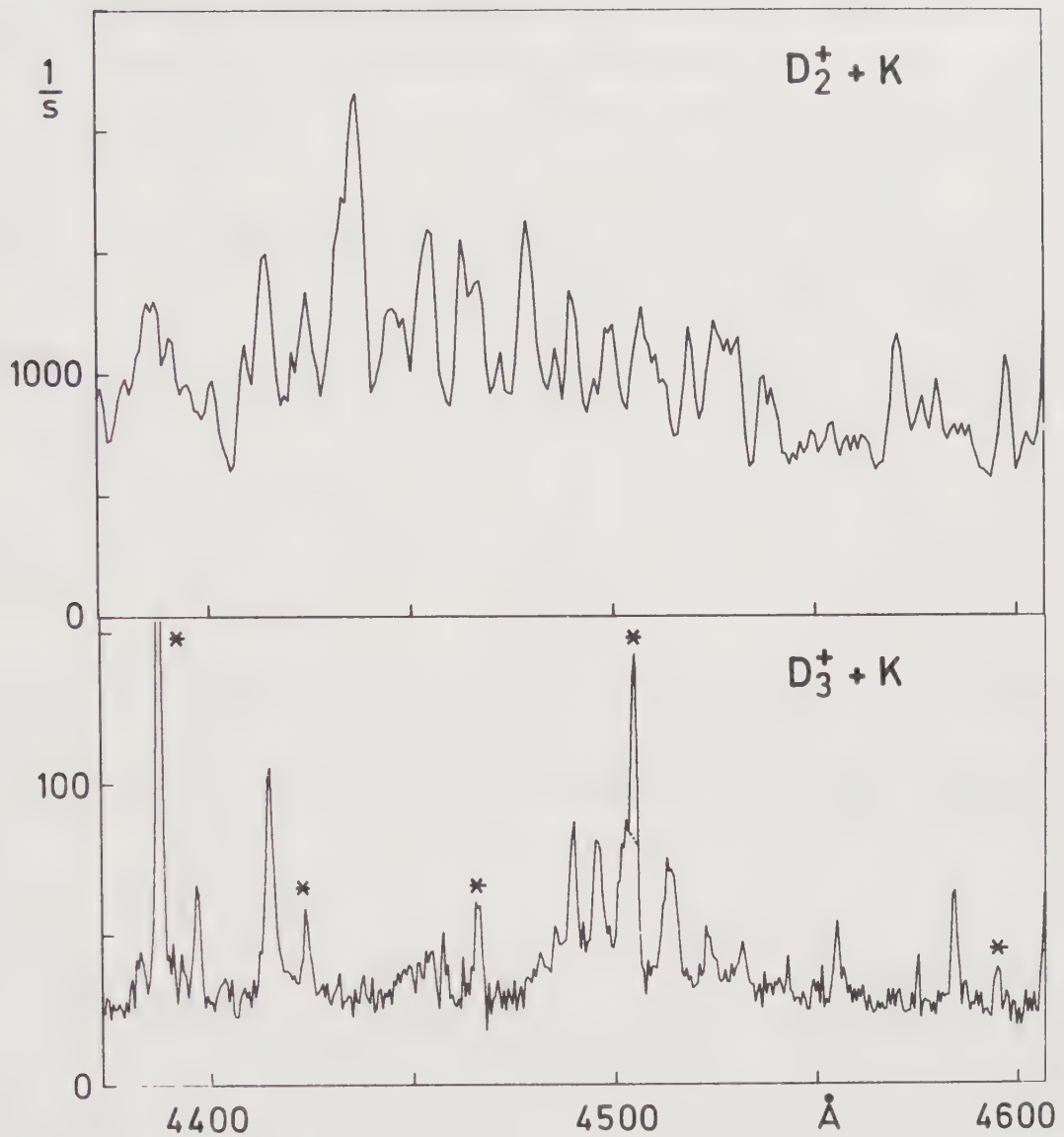


Abb. 4.15: Spektrum bei 4500 $\text{\AA}$, wie es nach Neutralisation von D_2^+ bzw. D_3^+ beobachtet wurde (Spaltbreite 0,15 bzw. 0,1 mm, Ionenstrom jeweils 40 μA). Die mit einem Stern versehenen Linien stammen von Kaliumionen.

(s. Kap. 4.9.2). Ein D_2 -Spektrum, das nach Neutralisation von D_2^+ mit K emittiert wurde, zeigt diese Struktur nicht (Abb. 4.15). Da aber D_2 hier auf andere Weise angeregt wird, kann man die beobachtete Emission bei 4500 Å nur vorläufig dem D_3 -Molekül zuordnen.

4.7 Schwingungsstruktur elektronischer Übergänge

Das $H_3(D_3)$ -Molekül hat drei Normalschwingungen (Abb. 4.16).

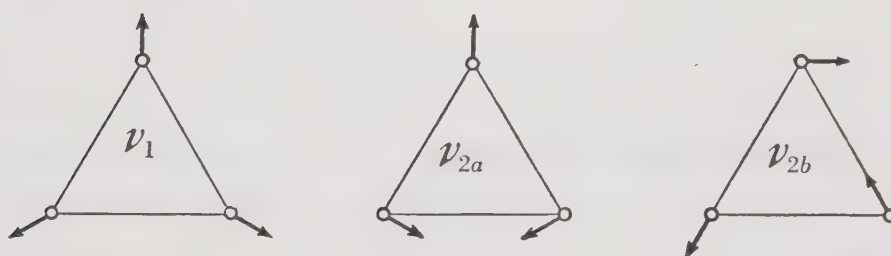


Abb. 4.16: Normalschwingungen des $H_3(D_3)$ -Moleküls

ν_1 ist totalsymmetrisch (Rasse a_1'), ν_{2a} und ν_{2b} sind entartet (Rasse e'). Der Vibrationszustand (ν_1, ν_2) wird durch zwei Zahlen ν_1 und ν_2 beschrieben, die die Zahl der Quanten in der a_1' - bzw. e' -Schwingung angeben.

Bei H_2D und D_2H ist die Entartung zwischen ν_{2a} und ν_{2b} aufgehoben. Die Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 haben die Rasse a_1 , a_1 bzw. b_2 .

4.7.1 Vibrationsübergänge des elektronischen $(3p^2E' - 2s^2A_1')$ -Übergangs von D_3

Im Übersichtsspektrum von D_3 (Abb. 4.10) sind drei schwächere Banden bei 8600 Å, 8200 Å und 6250 Å zu sehen. Sie sind in Abb. 4.17 und 4.18 vergrößert dargestellt. In Übereinstimmung mit Herzberg und Watson /4.8/ werden sie den

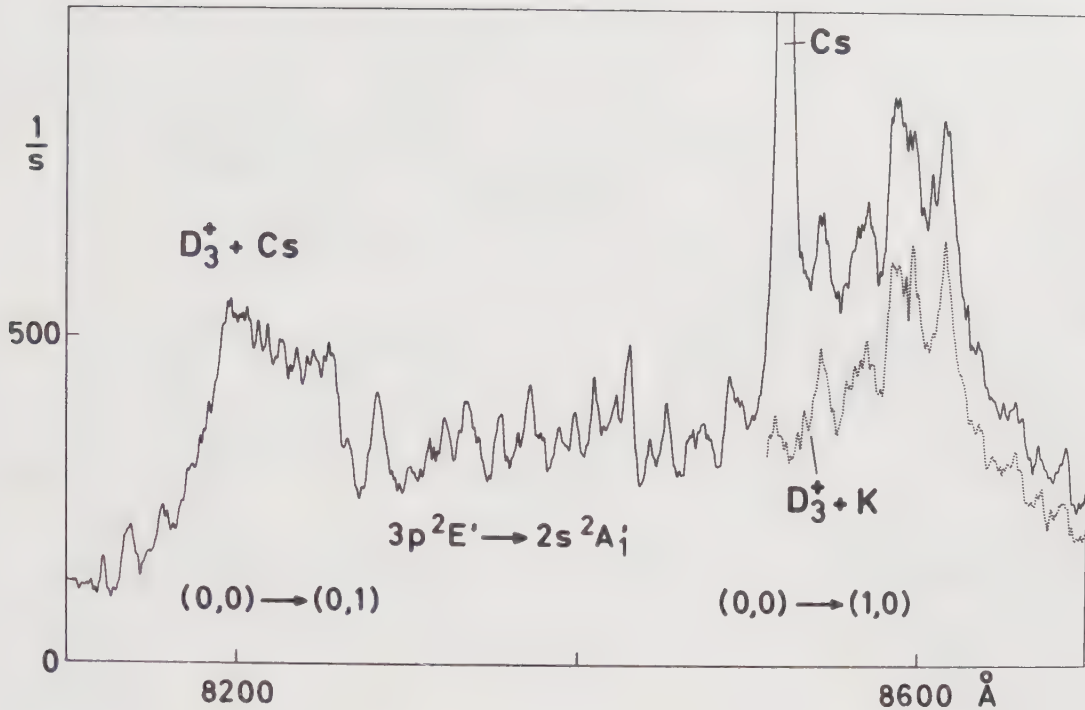


Abb. 4.17: D_3 -Spektrum bei 8400 Å (Spaltbreite 0,2 mm). Der Teil des Spektrums, der bei Neutralisation von D_3^+ mit Cs durch eine starke Cs-Linie geblendet ist, ist bei Neutralisation mit K ungestört.

Vibrationsübergängen $(0,0) - (1,0)$, $(0,0) - (0,1)$ und $(0,1) - (0,0)$ des elektronischen $(3p^2E' - 2s^2A_1')$ -Übergangs zugeordnet*. Der Franck-Condon-Faktor für die $(0,0) - (1,0)$ -Bande ist aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen im $3p^2E'$ - und $2s^2A_1'$ -Zustand ungefähr 0,085 / 4.8/. Berücksichtigt man die spektrale Empfindlichkeit des Photomultipliers, so entspricht dies in etwa dem beobachteten Intensitätsverhältnis zwischen der $(0,0) - (1,0)$ - und der $(0,0) - (0,0)$ -Bande.

* Herzberg und Watson geben allerdings die Lage der $(0,0) - (1,0)$ -Bande mit 8500 Å an, wo in Abb. 4.17 keine ausgeprägte Struktur zu erkennen ist. Sie machen keine Aussage über die Struktur der drei Schwingungsübergänge bei 8500 Å, 8200 Å und 6250 Å.

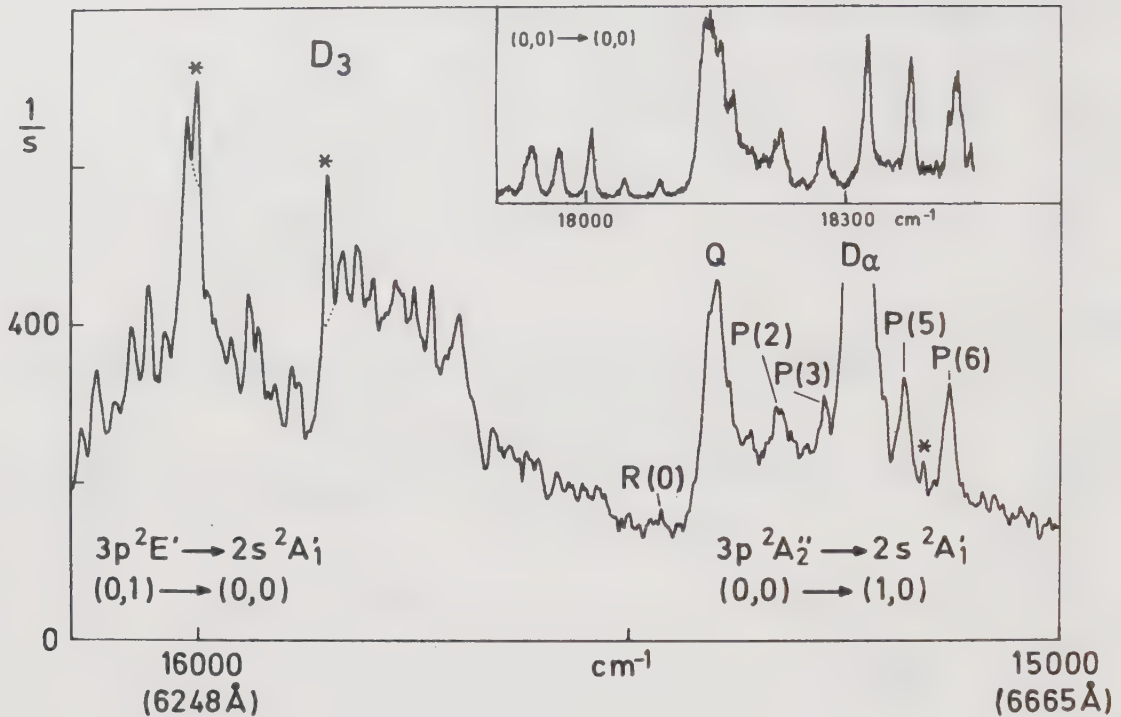


Abb. 4.18: D₃-Banden bei 6500 Å (Spaltbreite 0,2 mm). Die Bande rechts ist die (0,0)→(1,0)-Bande des (3p²A₂'' → 2s²A₁) -Übergangs und wird mit der darüber eingezeichneten (0,0)→(0,0)-Bande bei 5600 Å verglichen. Die mit einem Stern versehenen Linien stammen von Kaliumionen.

Die beiden anderen Schwingungsübergänge sind verboten, wenn die Bewegungen der Kerne und Elektronen unabhängig voneinander sind /4.60, S. 153/. Sie treten nur aufgrund der vibronischen Jahn-Teller-Wechselwirkung auf /4.60, S. 161/. Die Jahn-Teller-Wechselwirkung wird durch einen dimensionslosen Parameter D charakterisiert. $D\omega_2$ ist die Tiefe des "Grabens" unter dem Peak der Potentialfunktion am Koordinatenursprung /4.60, S. 48/. Das berechnete Intensitätsverhältnis der (0,1)-(0,0)-Bande zur (0,0)-(0,0)-Bande ist gerade 2D, wofür Herzberg et al. aus der Analyse der 3600 cm⁻¹-Bande von D₃ 0,085 erhielten /4.9/. Das beobachtete Verhältnis ist mit 1 : 40 kleiner.

Aus der Verschiebung der Banden mit Schwingungsanregung gegenüber der $(0-0)$ -Bande bei $7100 \text{ \AA}$ kann man die Schwingungsfrequenzen abschätzen und erhält aus der ungefähren Lage der Bandenzentren bei $8600 \text{ \AA}$ und $8200 \text{ \AA}$

$$\omega_1'' \approx 2460 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_2'' \approx 1890 \text{ cm}^{-1} \quad (4.13)$$

Beim $(0,1)-(0,0)$ -Übergang ist zu beachten, daß der obere elektronische Zustand entartet ist und dort die entartete e' -Schwingung angeregt ist. Aufgrund der Jahn-Teller-Wechselwirkung unterscheiden sich die Bandenursprünge des $(0,1)-(0,0)$ - und des $(0,0)-(0,0)$ -Übergangs um $\omega_2' + 2D\omega_2' / 4.60$, S.54/. Aus der Lage der $6250 \text{ \AA}$ -Bande und dem beobachteten Wert für $D\omega_2' \approx 87 \text{ cm}^{-1} / 4.9/$ ergibt sich

$$\omega_2' \approx 1740 \text{ cm}^{-1} \quad (4.14)$$

Experimentell ergab sich, daß das Intensitätsverhältnis der $6250 \text{ \AA}$ -Bande zu den $(0-0)$ -Banden von D_3 mit abnehmendem Ionenquellendruck wächst (Abb. 4.7). Dies wurde in Kapitel 4.4 damit erklärt, daß die D_3^+ -Ionen bei kleinem Druck stärker vibratorisch angeregt sind. Die Struktur bei $6340 \text{ \AA}$ (Abb. 4.18) zeigt eine ähnliche Abhängigkeit vom Ionenquellendruck und sollte deshalb zur selben Bande gehören.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Strukturen bei $5500 \text{ \AA}$, die am kurzwelligen Ende der $5600 \text{ \AA}$ -Bande auftreten (Abb. 4.19). Dies legt eine Zuordnung als $(1,1)-(0,0)$ -Bande des elektronischen $(3p^2E'-2s^2A_1')$ -Übergangs nahe. Die beobachtete Linienbreite von $3 - 4 \text{ \AA}$ ist dieselbe wie bei der $5600 \text{ \AA}$ -Bande und steht mit der Prädissoziation des $2s^2A_1'$ -Zustands im Einklang. Die Lage des Bandenmaximums bei $5513 \text{ \AA}$ sollte um $\omega_1' + \omega_2' + 2D\omega_2'$ gegenüber dem Maximum der $7100 \text{ \AA}$ -Bande verschoben sein. Hieraus ergibt sich

$$\omega_1' \approx 2145 \text{ cm}^{-1} \quad (4.15)$$

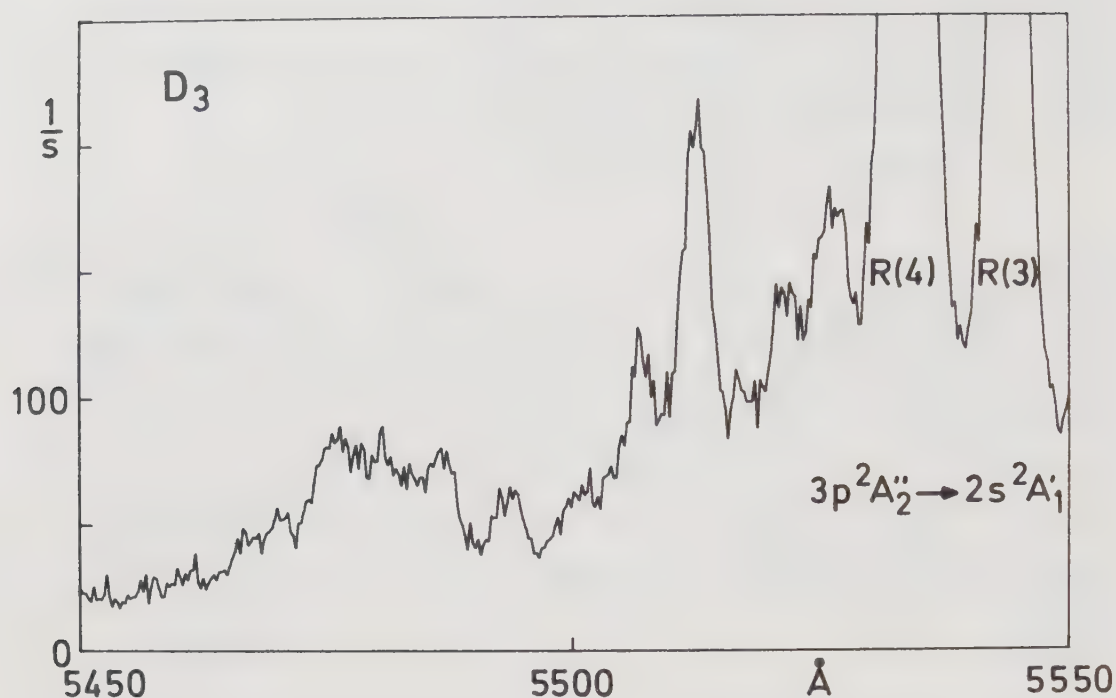


Abb. 4.19: D_3 -Spektrum bei $5500 \text{ \AA}$ (Spaltbreite $0,1 \text{ mm}$)

Für das D_3^+ -Ion sind die berechneten Vibrationsfrequenzen /4.62/ $\omega_1 = 2307 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 1826 \text{ cm}^{-1}$.

Die Schwingungsfrequenzen (4.13) im $2s^2A_1'$ -Zustand sind höher, die im $3p^2E'$ -Zustand (4.14, 4.15) niedriger. Dies war aufgrund der beobachteten Bindungslängen /4.8/ auch zu erwarten, denn sie zeigen, daß das $2sa_1'$ -Orbital bindend und das $3pe'$ -Orbital antibindend ist.

Aus den Schwingungsfrequenzen (4.13)-(4.15) läßt sich die Isotopieverschiebung des Ursprungs der $7100 \text{ \AA}$ -Bande zwischen D_3 und H_3 berechnen. Man erhält unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie der Rotation /4.9, S. 439/ 96 cm^{-1} , was mit dem beobachteten Wert von 131 cm^{-1} zufriedenstellend übereinstimmt /4.8/.

Übergänge ohne Änderung des Schwingungszustands

$(v_1, v_2) \rightarrow (v_1, v_2)$ sind alle erlaubt und sollten große Franck-Condon-Faktoren von ≈ 1 haben. Leider überlagern sich diese Banden mit der $(0-0)$ -Bande. Um diese höheren

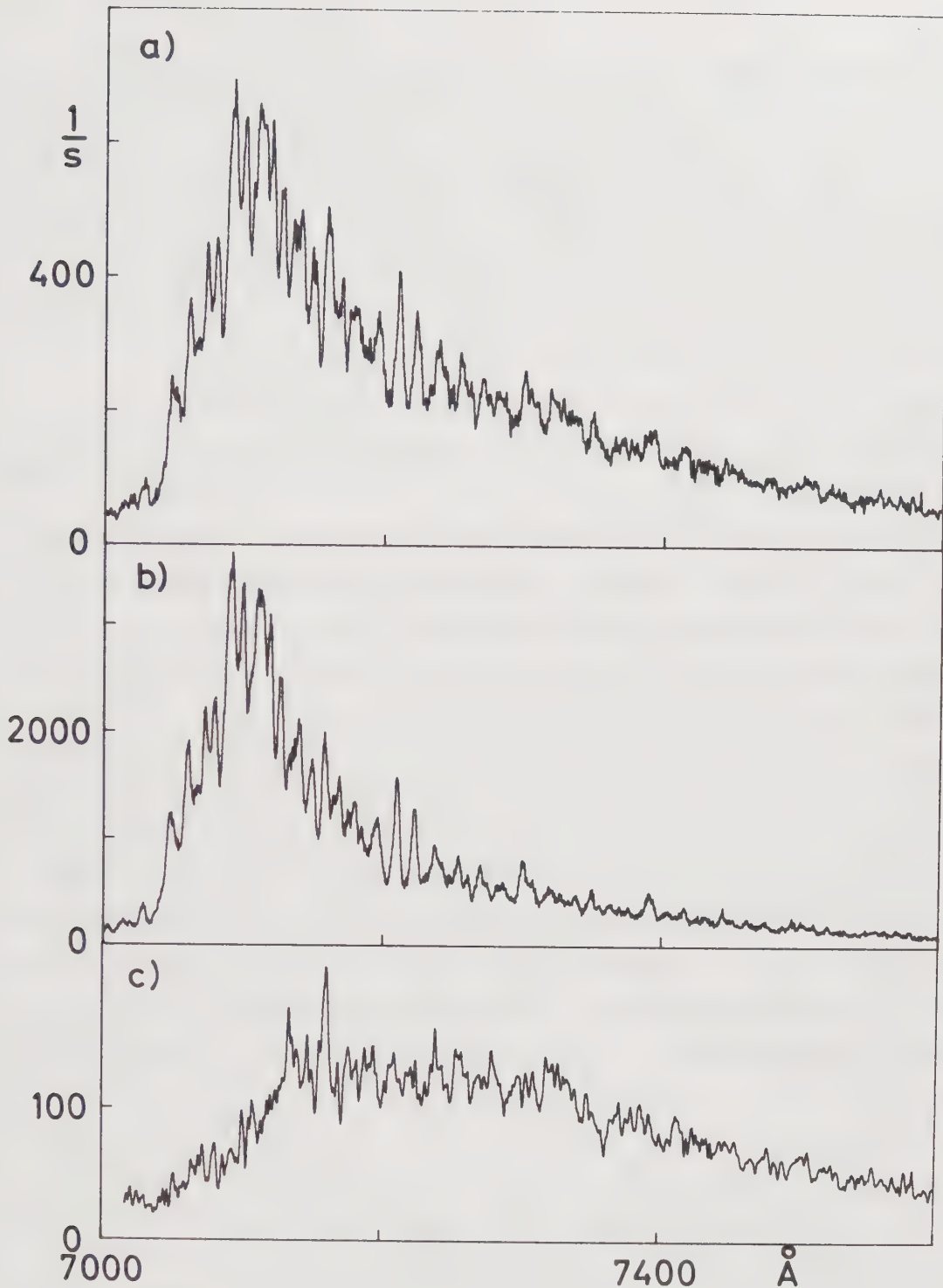


Abb. 4.20: D_3 -Spektren bei 7100 Å (Spaltbreite 0,1 mm). Der Entladungsdruck in der Ionenquelle betrug 0,15 mbar (a) bzw. 0,8 mbar (b). Deutlich ist der Unterschied der Spektren in Abb. a und b zu erkennen. In Abb. c wird die Differenz zwischen Spektrum a und Spektrum b (normiert durch Multiplikation mit 0,17) gebildet. Spektrum c wird von D_3 mit Schwingungsanregung emittiert (s. Text). Bei (a) und (b) waren die Ionenströme sowohl vor als auch nach der Ladungsaustauschzelle gleich.

Vibrationszustände zu studieren, kann ausgenutzt werden, daß bei niedrigem Ionenquellendruck höhere Schwingungszustände von D_3 stärker bevölkert werden (Kap. 4.4). Wenn diese Vibrationszustände stabil sind, sollte sich die Emission bei $7100 \text{ \AA}$ aufgrund der höheren Schwingungsfrequenzen im unteren Zustand zu längeren Wellenlängen hin verschieben /4.60, S.142/, und die integrierte Intensität (normiert auf den Ionenstrom) sollte gleich bleiben. Abbildung 4.20 zeigt, daß die Emission bei niedrigem Ionenquellendruck um einen Faktor 5 schwächer wird. Dies bedeutet, daß höhere Vibrationszustände des $3p^2E'$ -Zustands von D_3 überwiegend strahlungslos zerfallen.

Unter der Annahme, daß die Rotationsverteilung unabhängig vom Ionenquellendruck ist (s. hierzu Kap. 4.7.2), kann man den Beitrag der (0-0)-Bande subtrahieren und erhält in Abb. 4.20 c ein Spektrum, das von D_3 mit Schwingungsanregung emittiert wird. Manche Maxima beruhen nur auf der Ungenauigkeit des Subtraktionsverfahrens, aber die stärkste Linie bei $7160 \text{ \AA}$ ist reproduzierbar. Aus (4.13) bis (4.15) erhält man, daß die (1,0)-(1,0)-Bande um 315 cm^{-1} und der Schwerpunkt der durch vibronische Wechselwirkung aufgespaltenen (0,1)-(0,1)-Banden um 150 cm^{-1} gegenüber der (0-0)-Bande rotverschoben sind. Dies erklärt die Verschiebung des Spektrums in Abb. 4.20 c gegenüber der (0-0)-Bande in Abb. 4.20 b.

4.7.2 Vibrationsübergänge des elektronischen $(3p^2A''_2 - 2s^2A'_1)$ -Übergangs von D_3

Neben der D_α -Linie in Abb. 4.10 erkennt man noch eine weitere D_3 -Bande bei $6500 \text{ \AA}$. Ihre Feinstruktur (Abb. 4.18) und die Verschiebung relativ zur $5600 \text{ \AA}$ -Bande lassen keinen Zweifel, daß es sich um den (0,0)→(1,0)-Schwingungsübergang des elektronischen $(3p^2A''_2 \rightarrow 2s^2A'_1)$ -Übergangshandelt. Die Zuordnung der einzelnen Maxima ist in Abb. 4.18 angegeben. Da die Rotationsstruktur dieser Bande fast identisch zu der der (0-0)-Bande ist, ist der Einfluß der Schwingung

auf die Rotationskonstanten gering. Dies ergaben auch theoretische Berechnungen von Carney /4.61/. Diese Bande ist die einzige von D_3 mit Vibrationsanregung, deren Rotationsstruktur erklärt ist. Aus der Verschiebung des Q-Zweigs erhält man deshalb einen zuverlässigen Wert für die Energie des ersten Schwingungsquants im $2s^2A'_1$ -Zustand

$$\omega_1'' = 2450 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$$

Der vorher abgeschätzte Wert (4.13) stimmt hiermit überein.

Das beobachtete Intensitätsverhältnis der $(0,0) \rightarrow (1,0)$ - und $(0,0) \rightarrow (0,0)$ -Banden von 1 : 45 entspricht der kleinen Änderung der Bindungslänge r_0 bei diesem Übergang von ca. 2 % /4.7/, weshalb der Franck-Condon-Faktor für den $(0,0) \rightarrow (1,0)$ -Übergang klein ist.

Große Franck-Condon-Faktoren erwartet man für Banden, bei denen sich der Schwingungszustand nicht ändert. Da sich diese mit der $(0-0)$ -Bande bei 5600 Å überlagern, wurde das im vorigen Kapitel beschriebene Verfahren angewandt und Spektren verglichen, die bei verschiedenem Ionenquellendruck beobachtet wurden (Abb. 4.21). Die Emission von schwingungsangeregtem D_3 (Abb. 4.21c) zeigt deutliche Strukturen. Ein Q-Zweig, der gegenüber dem Q-Zweig der $(0-0)$ -Bande um 60 Å verschoben ist, ist deutlich erkennbar. Für ihn kommt als Zuordnung nur der $(0,1) \rightarrow (0,1)$ - oder der $(1,0) \rightarrow (1,0)$ -Übergang in Frage. Man erhält daraus für $\omega_2'' - \omega_2'$ oder $\omega_1'' - \omega_1'$ 190 cm^{-1} . Da deutlich nur ein Q-Zweig erkennbar ist, fallen entweder beide Banden zusammen, oder eine ist dominant.

Neben dem Q-Zweig sind noch weitere Strukturen sichtbar, die eventuell den Linien P(2) bis P(4) entsprechen.

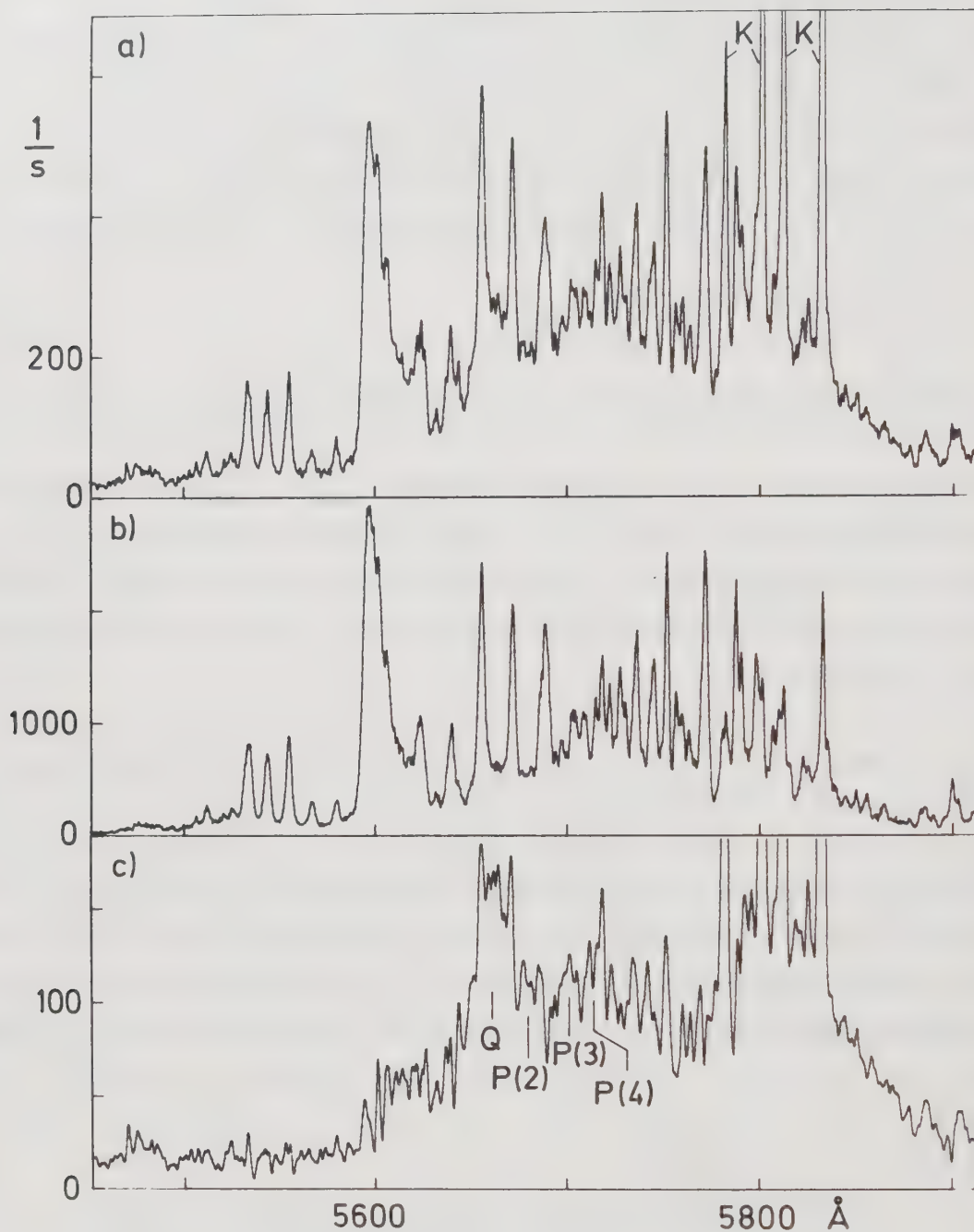


Abb. 4.21: D_3 -Spektren bei 5600 Å bei niedrigem (a) und hohem (b) Entladungsdruck in der Ionenquelle. Abbildung c ist das Differenzspektrum und wird von D_3 mit Schwingungsanregung emittiert (weitere Erklärungen bei Abb. 4.20).

Da im Differenzspektrum c alle Linien des R-Zweigs ($R(0)-R(4)$) der $(0-0)$ -Bande verschwunden sind, sind die Rotationsverteilungen bei niedrigem und hohem Ionenquellendruck (Abb. a bzw. b) ähnlich, womit die Voraussetzung für das hier angewendete Subtraktionsverfahren erfüllt ist.

Die Emission bei $5800 \text{ \AA}$ in Abb. 4.21 c kommt wahrscheinlich von Vibrationsübergängen des $(3d \rightarrow 2p^2A_2'')$ -Übergangs. Wie bei der Bande bei $7100 \text{ \AA}$ verschwanden auch zwischen $5500 \text{ \AA}$ und $5900 \text{ \AA}$ 80 % der D_3 -Emission, als der Druck in der Ionenquelle von 0,8 mbar auf 0,15 mbar abgesenkt wurde. Da der D_3^+ -Ionenstrom konstant blieb, folgt daraus, daß der $3p^2A_2''$ -Zustand und die $3d$ -Zustände wie der $3p^2E'$ -Zustand überwiegend strahlungslos zerfallen, wenn sie schwingungsangeregt sind.

4.7.3 Schwingungsstruktur elektronischer Übergänge in D_2H

Im Übersichtsspektrum von D_2H (Abb. 4.10) erkennt man schwache Emission bei $6720 \text{ \AA}$, $8410 \text{ \AA}$ und $8540 \text{ \AA}$. Aufgrund der geringen Intensität und der Störungen durch K- und Cs-Linien ließ sich die Struktur der Emission bei $8410 \text{ \AA}$ und $8540 \text{ \AA}$ nicht weiter aufklären. Verschiedene Gründe sprechen aber dafür, sie einem oder beiden der Vibrationsübergänge $(0,0,0) \rightarrow (0,1,0)$ und $(0,0,0) \rightarrow (0,0,1)$ des elektronischen $3p^2(A_1, B_2) \rightarrow 2s^2A_1$ -Übergangs zuzuordnen: Ihre Intensität relativ zur $(0,0,0) \rightarrow (0,0,0)$ -Bande bei $7100 \text{ \AA}$ ist ähnlich wie die des analogen Vibrationsübergangs in D_3 ; die Lebensdauer, die bei $8351 \text{ \AA}$ gemessen wurde (Kap. 4.8), ist gleich der des $3p^2(A_1, B_2), (0,0,0)$ -Zustands; die Schwingungsfrequenz, die man aus der Verschiebung gegenüber der $7100 \text{ \AA}$ -Bande berechnet, beträgt $2200 - 2400 \text{ cm}^{-1}$. Für D_2H^+ berechneten Carney und Porter $\omega_2 = 1961 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_3 = 2072 \text{ cm}^{-1}$ /4.62/. Da das Elektron im $2sa_1$ -Orbital bindend ist, sollte die Schwingungsfrequenz des neutralen Moleküls etwas größer als die des Ions sein, wie es auch am D_3 beobachtet wurde (Kap. 4.7.1).

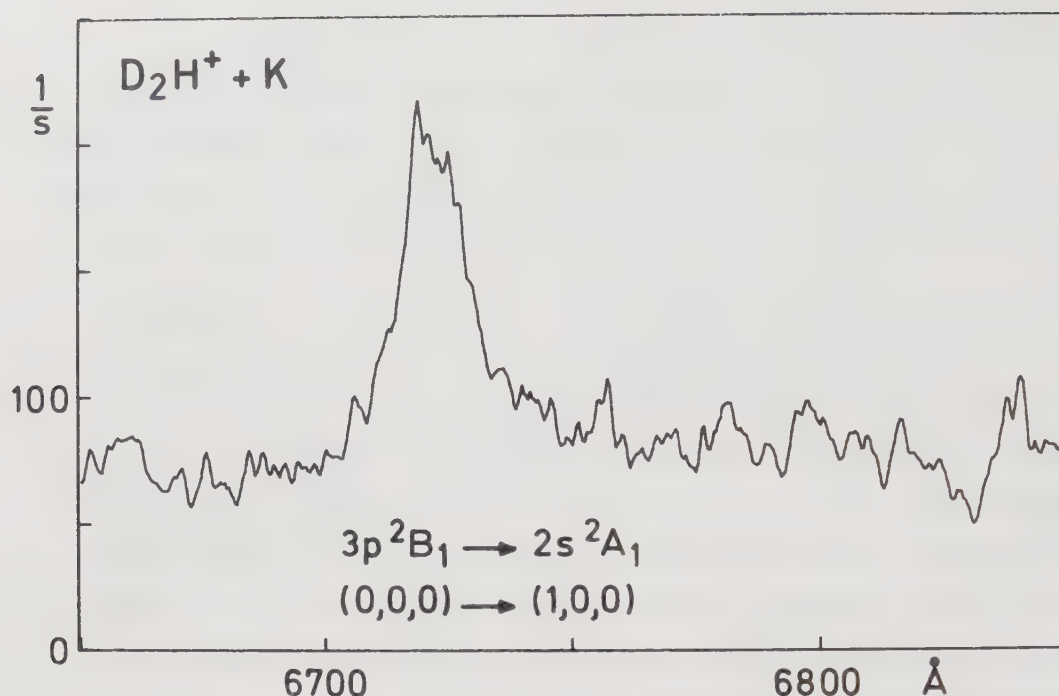


Abb. 4.22: Spektrum bei 6750 Å, wie es nach Ladungsaustausch von D_2H^+ mit K beobachtet wurde (Spaltbreite 0,3 mm).

In Abb. 4.22 ist bei 6722 Å ein ausgeprägtes Maximum zu sehen. Es hat mit $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$ eine ähnliche Breite wie der Q-Zweig bei 5609 Å, die Intensität ist um einen Faktor 60 geringer. Ein ähnliches Intensitätsverhältnis hatten bei D_3 die Q-Zweige bei 5600 Å und 6500 Å. Dies legt die Zuordnung $3p^2B_1 \rightarrow 2s^2A_1$, $(0,0,0) \rightarrow (1,0,0)$ nahe. Das erste Quant in der a_1 -Schwingung des $2s^2A_1$ -Zustands hat dann die Energie $2952 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Carney und Porter berechneten für D_2H^+ 2742 cm^{-1} /4.62/. Die Differenz erklärt sich wieder durch den bindenden Charakter des $2sa_1$ -Orbitals.

Für H_2D und H_3 wurden bisher nur (0-0)-Banden beobachtet.

4.8 Lebensdauermessungen an D_3 , D_2H , H_2D und H_3

4.8.1 Methode

In Abb. 4.9 kann man mit bloßem Auge die Lebensdauer von D_3 abschätzen, da die Geschwindigkeit der Moleküle mit $7 \cdot 10^7$ cm/s bekannt ist. Nach der Erzeugung der angeregten Moleküle wird die Emission des Molekularstrahls innerhalb einiger cm deutlich schwächer. Hieraus ergibt sich eine Lebensdauer von etwa 30 ns, die eine mittlere Lebensdauer für die oberen Zustände der stärksten D_3 -Bande bei 5600 Å darstellt.

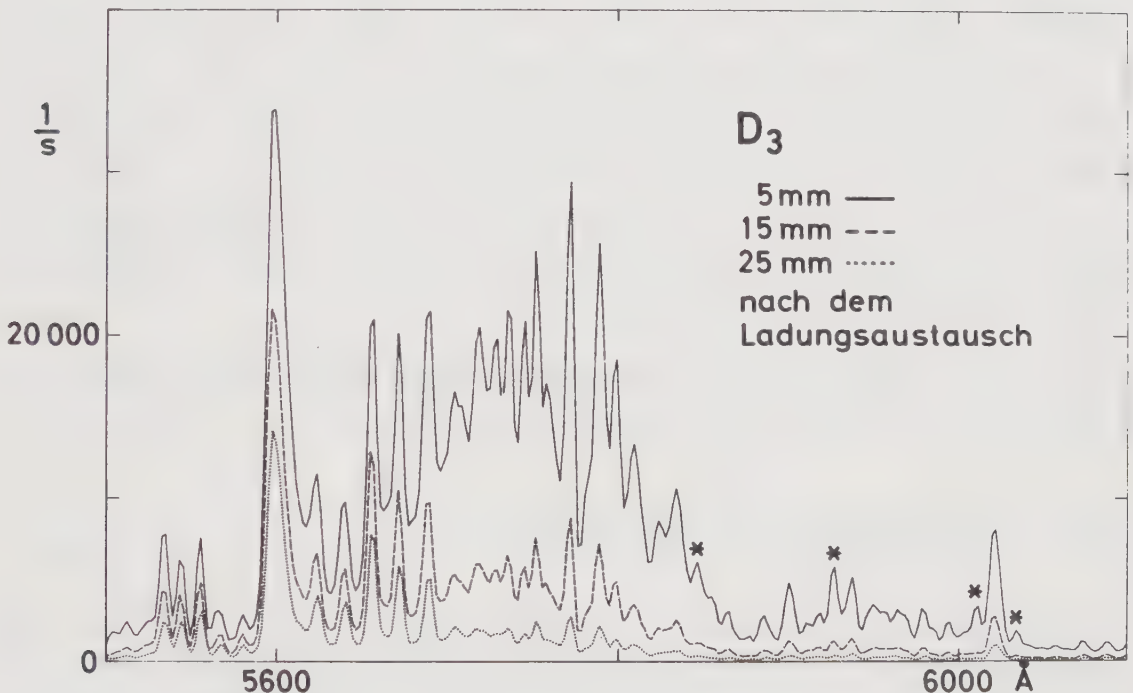


Abb. 4.23: D_3 -Banden bei 5600, 5800 und 6025 Å, aufgenommen 5, 15 und 25 mm nach dem Ladungsaustausch mit Cs (10 mm entsprechen 14 ns). Der deutlich schnellere Abfall der Intensität der Banden bei 5800 Å und 6025 Å im Vergleich zur 5600 Å-Bande bedeutet kürzere Lebensdauern der entsprechenden oberen Zustände. Cs-Linien sind mit einem Stern gekennzeichnet.

Vergleicht man D_3 -Spektren, die 5 mm, 15 mm bzw. 25 mm nach dem Ladungsaustausch beobachtet wurden (Abb. 4.23), so fällt auf, daß die Intensität der 5800 Å-Bande viel stärker abnimmt als die der 5600 Å-Bande. Dies zeigt, daß der obere Zustand der 5800 Å-Bande eine deutlich kürzere Lebensdauer hat als der der 5600 Å-Bande.

Man kann die Lebensdauer eines angeregten Zustands bestimmen, indem man den Monochromator auf eine Linie einstellt, die von diesem Niveau emittiert wird, und beobachtet, wie diese Emission mit zunehmendem Abstand von der Ladungsaustauschzelle schwächer wird. Anstatt den Beobachtungspunkt zu verschieben, kann man auch bei festem Beobachtungspunkt die Ladungsaustauschzelle verfahren und so die Zeit zwischen der Erzeugung und Beobachtung der angeregten Moleküle variieren. Es wurde die zweite Methode gewählt, da sie technisch einfacher zu realisieren ist. Mit ihr werden auch in der Beam-Foil-Spektroskopie Lebensdauern atomarer Zustände bestimmt (siehe hierzu den Übersichtsartikel von Andrä /4.63/).

Die Spaltbreite des Monochromators wurde der Intensität der beobachteten Linie angepaßt und betrug 0,3 - 0,8 mm.

4.8.2 Abschätzung der Genauigkeit (*)

Bei Lebensdauerermessungen nach der oben beschriebenen Methode gibt es zahlreiche systematische Fehlerquellen. Die folgende Betrachtung ergibt, daß Lebensdauern, die größer als 5 ns sind, mit einer Genauigkeit von etwa 10 % gemessen werden können. Bei kürzeren Lebensdauern wird die Ungenauigkeit größer.

- Fehler bei der Festlegung der Zeitachse

Die Ladungsaustauschzelle wird mit einer Spindel verschoben, deren Gang auf ca. 0,5 % genau vermessen wurde. Um aus der Verschiebung die Flugzeit des Moleküls zu erhalten, wird durch die Geschwindigkeit v des Moleküls dividiert. Sie

wurde aus der Beschleunigungsspannung U_B der Ionen berechnet:

$$\frac{1}{2} m v^2 = eU_B.$$

m ist die Molekülmasse. U_B ist auf ± 50 V ($\approx 0,3$ %) bekannt. Aufgrund der Energie der Ionen bei der Extraktion an der Plasmagrenze sollte sich die Energie der Ionen im Strahl von $e \cdot U_B$ um weniger als 10 eV unterscheiden /4.64/. Da der Ionenquellendruck zur Erzeugung von D_3^+ sehr hoch sein mußte, erschien es möglich, daß die Ionen während der Beschleunigung bei der Extraktion aus der Ionenquelle Energie durch Stöße verlieren. Um dies zu prüfen, wurde der normale Ionenquellendruck verdoppelt. Mit einer Genauigkeit von $3 \cdot 10^{-4}$ war der Wert des Magnetfeldes für optimale Transmission durch das Massenspektrometer der gleiche.

Beim Ladungsaustausch wird eine Energie von höchstens einigen eV an das Ladungsaustauschmedium übertragen /4.65, 4.66/. Somit beträgt die Unsicherheit bei der Festlegung der Zeitachse weniger als ein Prozent.

- Fehlerquellen bei der Erzeugung und dem Nachweis der Moleküle.

Beim Ladungsaustauschprozeß wird ein kleiner transversaler Impuls auf das Molekül übertragen. Deshalb wird der Durchmesser des Molekularstrahls am Beobachtungspunkt umso größer, je weiter dieser von der Ladungsaustauschzelle entfernt ist. Wenn aufgrund dieser Aufstreuung Moleküle am Rand des Strahls nicht mehr vom optischen Abbildungssystem erfaßt werden, sind die gemessenen Lebensdauern systematisch zu kurz. Durch Verschieben einer kleinen Lampe senkrecht zur Ionenstrahlachse wurde gezeigt, daß sich innerhalb von 2 mm die optische Nachweiswahrscheinlichkeit um maximal 15 % ändert. Der leuchtende D_3 -Strahl hat, wie durch Variation der Spalthöhe am Monochromator festgestellt wurde, eine

Breite von 1 mm bzw. 1,1 mm, wenn er direkt bzw. 50 mm nach dem Ladungsaustausch beobachtet wird. Aufgrund dieser geringen Divergenz sollte der Einfluß der optischen Nachweiswahrscheinlichkeit auf die Lebensdauer $\leq 3\%$ sein.

Der Verlust von Molekülen durch Stöße mit dem Restgas wirkt sich bei einem Vakuum von $\leq 10^{-6}$ mbar nur mit 0,1 % auf die Lebensdauer aus /4.63/.

Durch Messung des Ionenstroms nach dem Ladungsaustausch konnte kontrolliert werden, daß bei jeder Stellung des Ofens der volle Strahl durch den Ofen traf. Aufgrund der großen Lebensdauer der H_3^+ -Schwingungsniveaus von $\geq 10^{-3}$ s /4.55/ ändert sich die Besetzung verschiedener Zustände nicht, wenn die Flugstrecke von der Ionenquelle bis zur Ladungsaustauschzelle durch die Verschiebung der Zelle um einige cm verändert wird.

- Auswerteverfahren

Es wurde bisher gezeigt, daß der zeitliche Abfall der Emission mit einer Genauigkeit von $\leq 5\%$ gemessen werden kann. Diese Kurven zeigten meistens keinen einfach exponentiellen Abfall. Hierfür gibt es zwei mögliche Ursachen:

Das beobachtete Niveau wird nicht nur durch den Zerfall entvölkert, sondern auch durch Übergänge von höheren Zuständen bevölkert (Kaskaden). Da aber keine starke Emission von höheren Zuständen (mit $n \geq 4$) beobachtet wurde und Übergänge innerhalb der ($n=3$)-Zustände eine kleine Übergangswahrscheinlichkeit haben /4.33/, sollten sich Kaskaden nicht stark bemerkbar machen.

Da die K-Struktur der Rotationslinien nicht aufgelöst werden konnte, wurden fast immer mehrere Rotationszustände gleichzeitig beobachtet, in Bereichen, wo sich zwei Banden überlagern, sogar verschiedene elektronische Zustände. Außerdem gibt es bei fast allen Wellenlängen schwache Emission zweiatomiger Wasserstoffmoleküle, die zwar in den

Spektren nicht sichtbar ist, aber die ihre eigene Zerfallskonstante hat. Hieraus folgt, daß der beobachtete Abfall der Emission in der Regel eine Überlagerung mehrerer exponentieller Abfälle ist.

Es wurde deshalb ein Computerprogramm entwickelt, das eine beliebige vorgegebene Funktion mit mehreren Fitparametern an die gemessene Abfallkurve anpaßte. An den eingegebenen Startwerten wurde die Funktion in den Parametern linearisiert. Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden über eine Matrixinversion verbesserte Parameter berechnet. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis sich die Parameter nicht mehr änderten /s. auch 4.67/.

Als Funktion wurde eine Summe von Exponentialfunktionen vorgegeben. Es zeigte sich, daß sich fast alle Abfallkurven innerhalb ihrer Meßgenauigkeit durch zwei Exponenten beschreiben ließen. Beim Versuch, weitere Exponenten anzupassen, konvergierte das Verfahren nicht mehr, oder es konvergierte gerade noch und ergab sehr große Standardfehler für die einzelnen Exponenten. Wenn man allerdings aufgrund der physikalischen Situation weiß, daß der Abfall nur eine oder zwei dominante Zeitkonstanten hat, können - wie in den nächsten Kapiteln gezeigt wird - zuverlässige Werte für die Lebensdauern erhalten werden.

Die Neutralisation von Ionen außerhalb der Ladungsaustauschzelle führt dazu, daß die gemessenen Lebensdauern etwas länger sind als die wahren, weil auf der Strecke, auf der der Zerfall beobachtet wird, noch Moleküle gebildet werden. Mit Simulationsrechnungen, die im folgenden kurz beschrieben werden, wurde überprüft, wie stark sich dieser Effekt auf die gemessenen Lebensdauern auswirkt.

Die Zahl der Moleküle, die an einer Stelle x gebildet werden, ist proportional zur Dichte $n(x)$ des Ladungsaustauschmediums und zur Stärke $I(x)$ des Ionenstroms. $n(x)$ wird

innerhalb des Ofendurchmessers d ($= 15 \text{ mm}$) als Konstante n_0 angenommen. Nach dem Ofen wird $n(x)$ näherungsweise proportional zum Raumwinkel $\Omega_2 - \Omega_1$ gesetzt, unter dem die innere Ofenwand vom Punkt x aus gesehen wird (s. Abb.4.24). Da bei einem typischen Druck im Ofen von 10^{-3} mbar die freie Weglänge größer als die Abmessungen des Ofens ist, erscheint diese Näherung gerechtfertigt.

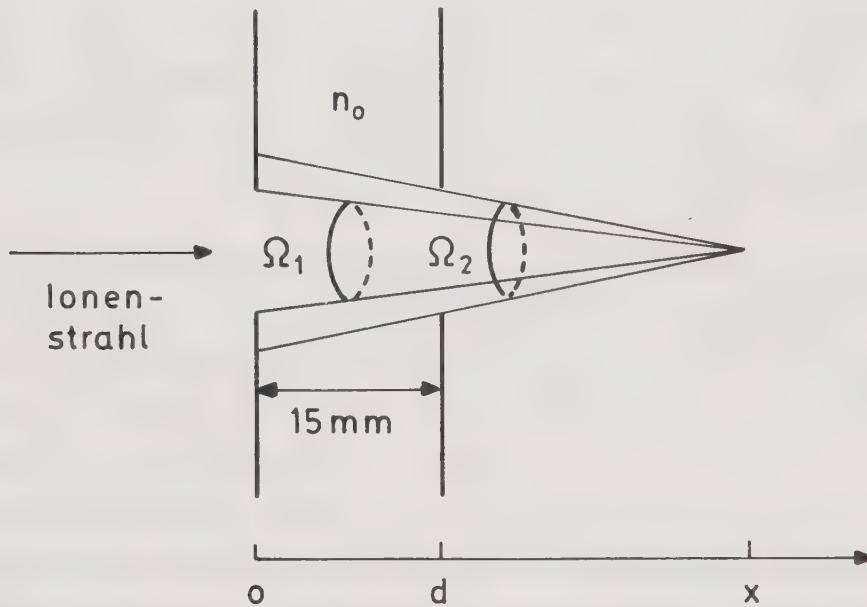


Abb. 4.24: Definition der Parameter, die bei der Berechnung der Dichteverteilung außerhalb der Ladungsaustauschzelle verwendet wurden.

$$n(x) = \frac{n_0}{4\pi} (\Omega_2 - \Omega_1) = \frac{n_0}{2} \left(\frac{x}{(x^2 + R^2)^{1/2}} - \frac{x-d}{((x-d)^2 + R^2)^{1/2}} \right)$$

R ist der Radius der Ofenlöcher ($1,2 \text{ mm}$).

Der Druck in der Ladungsaustauschzelle wurde im Experiment so gewählt, daß die Hälfte der Ionen neutralisiert wurde. Hieraus ergibt sich für $I(x)$

$$I(x) = I_0 e^{-\log 2 \cdot x/d} \quad 0 \leq x \leq d$$

Da sich nach dem Ofen der Ionenstrom nur noch um wenige Prozent ändert, wird er als konstant angenommen:

$$I(x) = I_0/2 \quad x \geq d$$

Die Zahl $A(x)$ der angeregten Moleküle mit der Lebensdauer τ am Beobachtungspunkt x ist dann (bis auf eine Konstante)

$$A(x) = \int_0^x I(y)n(y) e^{-(x-y)/\tau v} dy$$

Der Anfangspunkt für Lebensdaueremessungen lag 5 mm hinter der Ladungsaustauschzelle. Deshalb wurde im Bereich $x = d + 5 \text{ mm}$ bis $x = d + 5 \text{ mm} + 2 \tau v$ numerisch der Abfall der Kurve

τv (mm)	τ (ns)	k
0,5	0,7	4,8
1	1,4	1,9
1,25	1,8	1,5
1,5	2,2	1,3
2	2,9	1,14
2,5	3,6	1,08
3	4,3	1,05
3,5	5,1	1,04
4	5,8	1,03
5	7,2	1,02
6	8,7	1,01
> 6		1

Tabelle 4.2: Einfluß der Neutralisation von Ionen außerhalb der Ladungsaustauschzelle auf Lebensdaueremessungen. In der letzten Spalte ist angegeben, um welchen Faktor k die gemessene Lebensdauer zu lang ist (s. Text). Für τ in der zweiten Spalte wurde $v = 6,92 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ verwendet (entspricht D_3 mit 15 kV Beschleunigungsspannung).

$A(x)$ bestimmt und die daraus erhaltenen Lebensdauern mit τ verglichen. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse dargestellt. Erst für Lebensdauern, die kleiner als 4 ns sind, ergibt sich ein Einfluß, der größer als die sonstige Unsicherheit (ca. 10 %) der Messungen ist.

Paßt man an die Abfallkurve mehrere Exponenten an, ist der Unterschied zwischen der wahren Lebensdauer und dem kleinsten Exponenten wesentlich kleiner als in Tabelle 4.2, weil der langsame Abfall durch die weiteren Exponenten beschrieben wird. Die Werte aus Tabelle 4.2 gingen deshalb nur in die Fehlergrenzen der gemessenen Lebensdauern ein.

4.8.3 Lebensdauer^omessungen in der 7100 Å-Bande

Bei allen vier Isotopenmischungen wurden an verschiedenen Stellen der 7100 Å-Bande Lebensdauern gemessen. Da sich für verschiedene Linien eines Moleküls innerhalb der Meßgenauigkeit immer der gleiche Wert ergab, hat die Rotation des Moleküls offenbar keinen Einfluß auf die Lebensdauer. Die in Tabelle 4.3 angegebenen Werte sind deshalb Lebensdauern für den jeweiligen oberen vibronischen Zustand.

Molekül	τ [ns]
D_3	$17,5 \pm 2$
D_2H	$5,0 \pm 0,7$
H_2D	$2,5 \pm 0,3$ $- 0,7$
H_3	$1,1 \pm 0,2$ $- 1$
τ_{rad}	21

Tabelle 4.3: Lebensdauer τ des oberen Zustands der 7100 Å-Bande ($3p^2E'$ von H_3 und D_3 bzw. $3p^2(A_1, B_2)$ von D_2H und H_2D) von vier Isotopenmischungen des dreiatomigen Wasserstoffs. Der theoretische Wert für die Strahlungslebensdauer τ_{rad} wurde von King und Morokuma /4.33/ berechnet.

Auffallend ist die drastische Verkürzung der Lebensdauer mit abnehmender Molekülmasse. Für D_3 liegt die gemessene Lebensdauer noch nahe an der berechneten Strahlungslebensdauer, die für alle Isotopenmischungen dieselbe ist. Von D_2H über H_2D zu H_3 wird strahlungsloser Zerfall immer dominanter. Da alle anderen ($n=3$)-Zustände von H_2D und H_3 eine längere Lebensdauer haben, muß die Kopplung an einen ($n=2$)-Zustand erfolgen.

Für strahlungslose Prozesse wird häufig eine starke Abhängigkeit von der Molekülmasse beobachtet /4.60/, die in die Stärke der vibronischen Wechselwirkung oder den Franck-Condon-Faktor des Übergangs eingeht.

Der $3p^2E'$ -Zustand von D_3 , der die 7100 Å -Bande emittiert, kann in der 6250 Å -Bande mit einem Quant der e' -Schwingung beobachtet werden. Bei 6226 Å und 6341 Å wurde als Lebensdauer $9,5 \pm 1 \text{ ns}$ gemessen gegenüber $17,5 \text{ ns}$ für den schwingungslosen Zustand. Dies zeigt, daß die Schwingungsanregung den strahlungslosen Zerfall verstärkt.

4.8.4 Lebensdauerermessungen in der 5600 Å -Bande

Aufgrund der einfachen Bandenstruktur der 5600 Å -Bande von D_3 konnte gezeigt werden, daß die Lebensdauern der oberen Zustände dieser Bande von der Rotationsquantenzahl abhängen. Bei den oberen Zuständen der 7100 Å -Bande ist dies nicht der Fall, wie im letzten Kapitel erläutert wurde.

In Born-Oppenheimer-Näherung ist die Lebensdauer für alle Rotationsniveaus ungefähr gleich. Die Rate A , mit der ein Rotationszustand $|N',K'\rangle$ in den Rotationszustand $|N'',K''\rangle$ eines tieferliegenden elektronischen Zustands übergeht, beträgt /4.68/

$$A = C S_{N''K''}^{N'K'} v^3 / (2 N' + 1)$$

Die Konstante C enthält das elektronische Matrixelement und den Franck-Condon-Faktor. Der S-Faktor ist der Hönl-London-Faktor. Um hieraus die Strahlungslebensdauer des Niveaus $|N',K'\rangle$ zu erhalten, muß man über alle Endzustände $|N'',K''\rangle$ summieren. Ersetzt man in guter Näherung die Übergangsfrequenz ν durch den Bandenursprung ν_0 und verwendet die Summenregel für die Rotationsmatrixelemente

$$\sum_{N'',K''} S_{N''K''}^{N'K'} = (2N' + 1) ,$$

so sieht man, daß alle Rotationszustände mit derselben Rate zerfallen. Bei der hier betrachteten D_3 -Bande ist $\nu \approx \nu_0$ mit einer Genauigkeit von 1-2 %, so daß man innerhalb der Bande Unterschiede in der Lebensdauer von maximal 3 % erwartet, während bis zu 30 % gemessen wurden.

Für alle beobachteten Linien der $5600 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ -Bande von D_3 (s. Abb. 4.11) wurden die Lebensdauern gemessen, die Ergebnisse zeigt Abb. 4.25. Jedes obere Niveau mit Rotationsquantenzahl N (die K-Struktur kann in dieser Bande nicht aufgelöst werden) emittiert eine Linie im P- und im R-Zweig, was zwei unabhängige Lebensdauermessungen zuläßt.

Abbildung 4.26 zeigt den gemessenen Abfall für R(3) und P(5), die beide vom (N = 4)-Niveau emittiert werden. Während R(3) rein exponentiell zerfällt, ist der Abfall bei $5673 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ eine Überlagerung von zwei exponentiellen Zerfällen: einer 70 %-Komponente mit $\tau = 32 \text{ ns}$, für die P(5) verantwortlich ist, und einer 30 %-Komponente mit $\tau = 11 \text{ ns}$. Da dies gerade die Lebensdauer für den oberen Zustand der benachbarten $5800 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ -Bande (s. Kap. 4.8.5) ist, liegen anscheinend hier bisher nicht bekannte Linien der $5800 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ -Bande.

Aufgrund des einfach exponentiellen Zerfalls im R-Zweig für N = 3,4,5 sind die hier gemessenen Lebensdauern zuverlässiger als die im P-Zweig bestimmten. Die Unterschiede

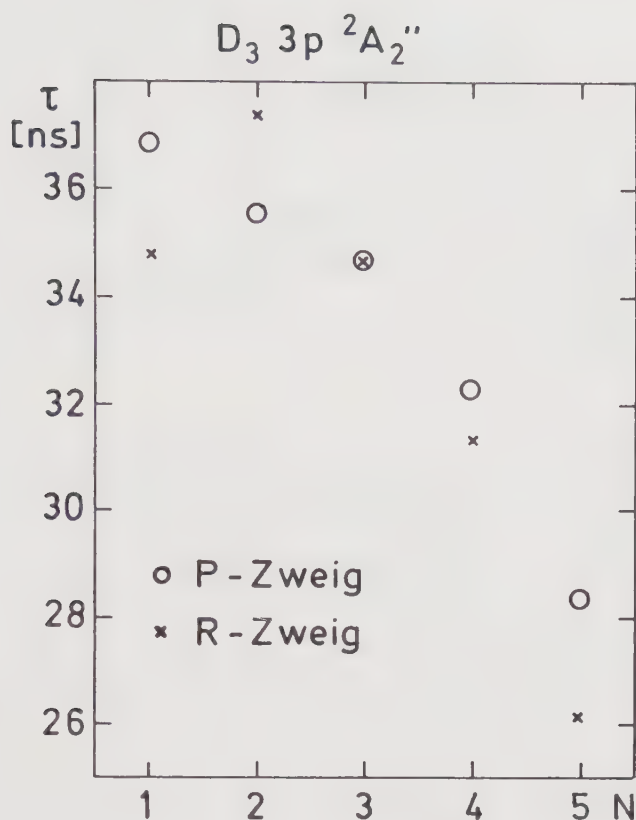


Abb. 4.25: Abhängigkeit der Lebensdauer τ von der Rotationsquantenzahl N des $3p^2A_2''$ -Zustands von D_3 . Für jedes N wurde die Lebensdauer sowohl aus dem P- als auch aus dem R-Zweig bestimmt.

in Abb. 4.25 zeigen, daß Abweichungen von $\leq 10 \%$ entstehen, wenn doppelt exponentielle Abfallkurven interpretiert werden. Der Q-Zweig, in dem sich Übergänge von allen N -Niveaus überlagern, zeigt einen einfach exponentiellen Zerfall mit einer Lebensdauer von 32,4 ns, die eine mittlere Lebensdauer für die verschiedenen Rotationszustände darstellt.

Die Verkürzung der Lebensdauer für die verschiedenen Rotationsquantenzahlen N kann durch einen ro-vibronischen Term im Hamiltonoperator verstanden werden, den Herzberg et al. /4.10/ zur Deutung der Banden bei 5800 Å und 3950 cm^{-1} verwendeten:

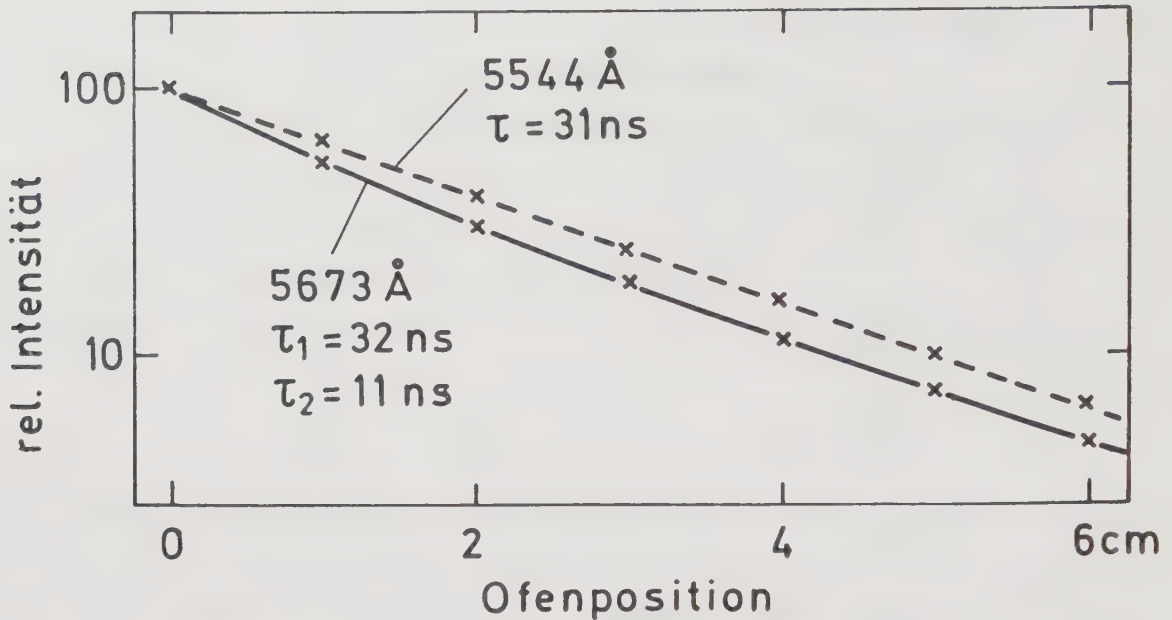


Abb. 4.26: Beobachtete Intensität bei 5544 Å und 5673 Å (Auflösung 5 Å) für die Linien R(3) bzw. P(5) der 5600 Å-Bande von D₃ in Abhängigkeit von der Ofenposition. Während R(3) rein exponentiell abfällt ($\tau = 31$ ns), wurden an den Abfall bei 5673 Å zwei exponentielle Abfälle mit 32 ns bzw. 11 ns angepaßt. Die Fehlerbalken der Meßpunkte sind zu klein, um in der Abbildung darstellbar zu sein.

$$H' = W (q_+ R_+^2 + q_- R_-^2) \quad (4.16)$$

q_+ sind die elektronischen Ortskoordinaten, R_+ sind Operatoren des Rotationsdrehimpulses und W ist ein Parameter, der an die beobachteten Spektren angepaßt wurde.

Dieser Term mischt mit zunehmender Rotation immer stärker den $3p^2A_2''$ -Zustand (oberer Zustand der 5600 Å-Bande) mit den energetisch dicht liegenden 3d-Zuständen. Da die 3d-Zustände eine kurze Lebensdauer von 12 ns haben (s. nächstes Kapitel), führt dies zu einer Verkürzung der Lebensdauer für die $3p^2A_2''$ -Rotationsniveaus.

Watson berechnete für die 3d-Beimischung zum (N=5)-Niveau des $3p^2A_2''$ -Zustands 5 % /4.69/. In einfachster Näherung folgt daraus eine Lebensdauerverkürzung gegenüber den niedrigen N-Zuständen um 10 %. Der experimentell beobachtete Effekt ist mehr als doppelt so groß. Erst genauere Berechnungen werden ergeben, ob mit (4.16) die gesamte Lebensdauerverkürzung oder nur ein großer Teil davon erklärt werden kann.

Die Messungen an der 5600 Å-Bande von H_3 zeigen eine noch stärkere Abhängigkeit der Lebensdauer von der Rotationsquantenzahl (Tabelle 4.4). Der nicht-rotierende $3p^2A_2''$ -Zustand hat mit 35 ns dieselbe Lebensdauer wie die D_3 -Zustände mit $N = 1, 2, 3$. Der (N=1)-Zustand von H_3 lebt

λ (Å)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	%	Zuordnung
5622	4,1	22	40	$3p^2A_2''$
5649	35	-	-	" , N=0
5680	18	-	-	" , N=1
5719,5	7,9	-	-	3d
5738	3,5	24	10	"
5748	3,9	-	-	"
5761	11,0	-	-	"
5966,5	5,2	-	-	"
6031	34	4,3	45	"

Tabelle 4.4: Lebensdauern von H_3 . Die erste Spalte gibt die Wellenlänge an, bei der der zeitliche Abfall gemessen wurde. An den Abfall wurden i.A. zwei Exponenten τ_1 und τ_2 angepaßt. Falls der Anteil von τ_2 über 10 % lag, ist er in Spalte 3 und 4 angegeben. Die Genauigkeit von τ_1 beträgt 10 %, die von τ_2 je nach Anteil 10-25 %. Die Zuordnung in der letzten Spalte gibt das obere Niveau des beobachteten Übergangs an.

nur noch 18 ns lang. Am Q-Zweig bei $5622 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, wo sich Emission aller Rotationsniveaus überlagert, wurde eine noch kürzere Zeitkonstante beobachtet. Die Lebensdauern erklären auch, warum in Abb. 4.11 die relative Intensität der P(1)-Linie viel stärker ist als bei Spektren, die in einer Gasentladung beobachtet wurden /4.7/.

Die Lebensdauern von H_2D und D_2H , die für die oberen Zustände der $5600 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ -Bande ($3p^2 \text{B}_1$) gemessen wurden, zeigen ebenfalls große Unterschiede innerhalb der Bande (Tabellen 4.5 und 4.6). Auffallend sind die langen Lebensdauern bei $5640 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ (D_2H) und $5639 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ (H_2D). Diese Linien liegen dicht beim Q-Zweig (s. Abb. 4.11), wo auch beim asymmetrischen Kreiselmolekül Emission des nicht-rotierenden Niveaus liegt. Für andere Rotationsniveaus ist die Lebensdauer teilweise drastisch kürzer.

$\lambda \overset{\circ}{(\text{\AA})}$	$\tau_1 \text{ (ns)}$	$\tau_2 \text{ (ns)}$	%	Zuordnung
5528	8,8	33	20	$3p^2 \text{B}_1$
5555	7,8	30	15	"
5610	15	26	40	"
5640	31,5	8,9	50	"
5661	9,4	23,5	25	"
5675	9,5	28	15	"
5689	8,7	-	-	
5701	8,9	32	10	
5732	8,3	-	-	3d
5753	9,3	-	-	"
5776	7,5	21	10	"
5948	5,9	32	15	
5973	6,9	28	20	
6020	5,2	24	15	$3s^2 \text{A}_1$
6039	5,7	32	40	

Tabelle 4.5: Lebensdauern von D_2H (Erklärungen s. bei Tab.4.4).

Die Zuordnungen in der letzten Spalte sind vorläufig, da die Rotationsstruktur der Banden noch nicht analysiert wurde. Wo sich wahrscheinlich Banden überlappen, wurde keine Zuordnung getroffen.

λ (Å)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	%	Zuordnung
5620	7,5	-	-	3p ² B ₁
5639	29	-	-	"
5658	5,2	35	10	
5684	7,5	25	20	
5704	5,9	32	25	
5714	5,7	28	15	3d
5742	5,6	23	10	"
5750	8,0	-	-	"
5766	8,7	-	-	"
6020	4,1	36	20	3s ² A ₁
6079	5,3	36	50	

Tabelle 4.6: Lebensdauern von H₂D
(Erklärungen s. bei Tabelle 4.5).

Da sich bei allen Isotopenmischungen für die niedrigsten Rotationszustände des elektronischen 3p²A₂"- bzw. 3p²B₁- Zustands Lebensdauern von 30-35 ns ergaben, scheint dies die Lebensdauer des ungestörten 3p²A₂"- bzw. 3p²B₁-Zustands zu sein. Die theoretische Strahlungslebensdauer beträgt 47 ns /4.33/.

4.8.5 Lebensdaueremessungen in der 5800 Å-Bande

Alle Lebensdaueremessungen in der 5800 Å-Bande von D₃ ergaben mit 12 ± 1 ns dieselbe Lebensdauer für verschiedene 3d-Rotationszustände (Tabelle 4.7). Die theoretische Strahlungslebensdauer für die drei 3d-Zustände beträgt 9,7, 12,3 bzw. 11,9 ns /4.33/. Diese Zustände sind durch die Rotation gekoppelt und können nicht getrennt beobachtet werden. Ihr Mittelwert stimmt gut mit der am D₃ gemessenen Lebensdauer überein.

λ (Å)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	%	Zuordnung
5719	11,9	-	-	3d
5735	11,4	-	-	"
5751	12,2	-	-	"
5787	11,6	-	-	"
6021	12,5	22	20	$3s^2A_1'$
6074	9,7	33	25	" , N=2

Tabelle 4.7: Lebensdauern von D_3
(Erklärungen s. Tabelle 4.4).

Bei D_2H , H_2D und H_3 wurde keine einheitliche Lebensdauer beobachtet. Die kürzesten gemessenen Lebensdauern sind umso kleiner, je leichter das Molekül ist (Tabellen 4.4 bis 4.6). Dies deutet auf strahlungslose Prozesse hin.

4.8.6 Lebensdauerermessungen in der 6025 Å-Bande

Für den $3s^2A_1'$ -Zustand von D_3 , der die 6025 Å-Bande emittiert, wurde eine Lebensdauer um 10 ns gemessen. Die entsprechenden Lebensdauern bei D_2H und H_2D liegen bei 5 bzw. 4 ns (Tabellen 4.5-4.7). Bei H_3 ist die Lebensdauer noch kürzer. Dies konnte aus der beobachteten Intensität der Emission bei 6020 Å innerhalb und außerhalb der Ladungsaustauschzelle abgeleitet werden.

Da die berechnete Strahlungslebensdauer für den $3s^2A_1'$ -Zustand von H_3 75 ns beträgt /4.33/, muß dieser Zustand bei allen Isotopenmischungen stark gestört sein, und zwar umso stärker, je leichter das Molekül ist.

4.8.7 Bestätigung von Zuordnungen durch Lebensdauermessungen (*)

Einige schwache Banden wurden im Kap. 4.7 als (0-1)-Banden von elektronischen Übergängen gedeutet, die bereits in (0-0)-Banden beobachtet werden konnten. Da (0-0)- und (0-1)-Banden dieselben oberen Zustände haben, müssen Lebensdauermessungen in beiden Banden dasselbe Ergebnis liefern.

Lebensdauermessungen an der $6500 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ -Bande von D_3 ergaben für den Q-Zweig 32 ns und für P(6) 27 ns gegenüber $32 \overset{\circ}{\text{ns}}$ bzw. 28 ns für die entsprechenden Linien der $5600 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ -Bande. Die $7100 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ -Bande von D_3 zeigt eine Lebensdauer von $17,5 \pm 2$ ns. Bei $8617 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ bzw. $8196 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ wurden damit übereinstimmend 17,5 ns bzw. 16,5 ns gemessen. Somit wurden die Zuordnungen der Banden bei $6500 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, $8250 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ und $8600 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ bestätigt (Kap. 4.7.1 und 4.7.2).

Für D_2H ergab eine Lebensdauermessung bei $8351 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $4,2 \pm 1$ ns, was mit der in Kap. 4.7.3 vorgenommenen Zuordnung im Einklang steht, da in der $7100 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ -Bande 5 ns gemessen wurde.

4.9 Der Ladungsaustauschprozeß zur Bildung von D_3 (*)

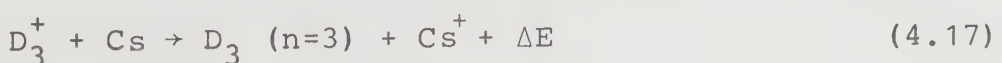
4.9.1 Das Massey-Kriterium

Der Wirkungsquerschnitt σ für den Elektronentransfer von einem Atom oder Molekül B zu einem Ion A^+



hängt im wesentlichen von zwei Größen ab: der Relativgeschwindigkeit v von A^+ und B und dem Energiedefekt ΔE . ΔE ist die Differenz der Bindungsenergien des Elektrons in A bzw. B.

Bei der Ladungsaustauschreaktion



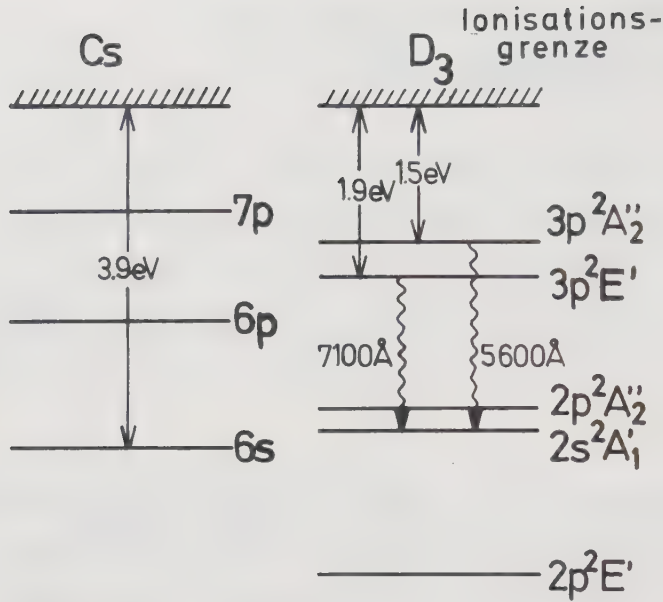


Abb. 4.27: Energieniveauschema für Cs und D₃.
Der Ladungsaustausch vom Grundzustand von Cs zu den (n=3)-Zuständen hat einen Energiedefekt von ≈ 2 eV. Der Elektronentransfer zum 2p²A'₂- und 2s²A'₁-Zustand von D₃ ist fast resonant.

beträgt $\Delta E \approx 2$ eV, wie Abb. 4.27 zeigt. ΔE ist für K ähnlich groß, für andere Gase jedoch aufgrund des höheren Ionisierungspotentials wesentlich größer.

Für einen resonanten Ladungsaustausch ($\Delta E = 0$) fällt σ monoton mit v , wie Theorie und Experiment zeigen /4.70/. Für $\Delta E \neq 0$ ist σ dann am größten, wenn das elektrische Feld, das A⁺ beim Vorbeifliegen an B erzeugt, eine möglichst große Fourierkomponente bei der Frequenz $\Delta E/\hbar$ hat. Hieraus folgt für die optimale Geschwindigkeit v

$$\frac{v}{a} \approx \frac{\Delta E}{\hbar} \quad (4.18)$$

wobei a eine Länge von atomarer Dimension ist. (4.18) ist das bekannte Massey-Kriterium /4.71/. Für größere v spielt aufgrund der Unschärferelation für die Energie der Energie-defekt keine Rolle mehr: $\sigma(\Delta E)$ ist ungefähr gleich $\sigma(\Delta E = 0)$ und fällt deshalb monoton mit v . Diese qualitativen Aussagen werden von der Theorie von Rapp und Francis bestätigt /4.70/. Demnach sollte die optimale Geschwindigkeit für $\Delta E \approx 2 \text{ eV}$ bei 10^8 cm/s liegen. Es zeigte sich im Experiment, daß der Wirkungsquerschnitt für die Ladungsaustauschreaktion (4.17) um eine Größenordnung anstieg, als die D_3^+ -Energie von 5 kV auf 15 kV ($\hat{=} v = 7 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$) erhöht wurde.

4.9.2 Bestimmung von Wirkungsquerschnitten

Auf der Suche nach dem geeignetsten Ladungsaustauschmedium für D_3^+ wurden neben den Alkalimetallen auch verschiedene Gase, nämlich He, H_2 , N_2 , O_2 , Ar und Ne, verwendet. Mit allen diesen Gasen konnte D_3 -Fluoreszenz beobachtet werden, die aber mindestens um eine Größenordnung schwächer war als mit K oder Cs.

Diese Beobachtungen werden in Tabelle 4.8 quantifiziert. Der Strom der nicht neutralisierten Ionen hängt exponentiell vom Gasdruck in der Ladungsaustauschzelle ab, woraus totale Wirkungsquerschnitte für den Ladungsaustausch bestimmt wurden. Bei kleinem Druck ist die Intensität der beobachteten D_3 -Fluoreszenz proportional zum Druck in der Zelle. Dies ergibt partielle Wirkungsquerschnitte für den Elektronentransfer in die $(n=3)$ -Zustände von D_3 .

Für diese Berechnungen wurde der Gasdruck in der Ladungsaustauschzelle aus dem Druck außerhalb der Zelle und aus der Pumpgeometrie abgeschätzt; für Cs wurde er aus der Temperatur und der Dampfdruckkurve bestimmt. Die beobachtete

Targetgas	σ_{tot} [10^{-17} cm ²]	$\sigma_{n=3}$ [10^{-19} cm ²]	Ionisationspotential des Targetgases [eV]
He	3.35	0.36	24.59
Ne	4.93	0.95	21.56
Ar	6.56	16.90	15.76
N ₂	11.80	12.00	15.58
H ₂	6.65	2.60	15.43
O ₂	11.10	5.10	12.07
Cs	1540	1570	3.89

Tabelle 4.8: Wirkungsquerschnitte für den Ladungsaustauschprozeß $D_3^+ + X \rightarrow D_3 + X^+$ für verschiedene Targetgase X und D_3^+ -Ionen der Energie 15 keV, die bei einem Druck von ca. 1 mbar in der Ionenquelle gebildet wurden. In Spalte 2 sind die totalen Wirkungsquerschnitte angegeben, in Spalte 3 partielle für die Erzeugung von (n=3)-Zuständen von D_3 .

Zählrate wurde mit Hilfe der bekannten Lebensdauern für den Zerfall zwischen Bildung und Beobachtung von D_3 korrigiert und über alle bekannten Banden integriert. Die optische Nachweiswahrscheinlichkeit wurde aus der Abbildungsgeometrie und Herstellerangaben für den Monochromator und den Photomultiplier abgeschätzt. Die absolute Genauigkeit der Werte in Tabelle 4.8 sollte eine Größenordnung betragen, die relative Genauigkeit ist besser.

Bei den Targetgasen in Tabelle 4.8 ist σ_{tot} 50 bis 1000mal größer als $\sigma_{n=3}$, d.h. die meisten D_3^+ -Ionen werden in Zustände mit $n \neq 3$ neutralisiert. Die dissoziativen (n=2)-Zustände von D_3 sollten am stärksten bevölkert werden, da sie den geringsten Energiedefekt haben (Abb. 4.27).

Tabelle 4.8 zeigt, daß der Wirkungsquerschnitt $\sigma_{n=3}$ bei Cs 100 bis 5000mal so groß ist wie bei anderen Gasen. Dies kann nur teilweise durch einen höheren Gasdruck kompensiert werden, weil das gebildete D_3 dann wieder durch

Stöße zerstört wird. Deshalb wurde die stärkste D_3 -Emission nach Ladungsaustausch mit Cs beobachtet. Der hohe Wirkungsquerschnitt für Cs und die anderen Alkalimetalle, bei denen die beobachtete D_3 -Emission ähnlich stark ist, beruht auf dem geringen Ionisationspotential dieser Atome und dem daraus folgenden kleinen Energiedefekt. Der totale Wirkungsquerschnitt von D_3^+ mit Cs bei 15 kV stimmt gut mit dem genaueren Wert von Meyer und Anderson überein ($1,0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \pm 10 \%$) /4.72/.

Die Beobachtung der D_3 -Emission nach Ladungsaustausch mit H_2 zeigt, daß sich in einer Gasentladung D_3 aus D_3^+ nicht nur durch Rekombination mit Elektronen /4.7/, sondern auch durch Ladungsaustausch mit D_2 bilden kann.

In dem Spektrum, das nach Ladungsaustausch von D_3^+ mit He beobachtet wurde, kann man aufgrund des kleinen $\sigma_{n=3}$ deutlich D_2 -Emission erkennen. Sie stammt von Molekülen, die durch Dissoziation von D_3 entstanden sind und wahrscheinlich durch Stöße mit He angeregt wurden. Die D_2 -Emission ist um einen Faktor 10^4 schwächer als die Intensität der D_α -Linie. Wenn dieses Verhältnis auch für den Ladungsaustausch mit K bzw. Cs zutrifft, kann bei vielen bisher nicht zugeordneten Linien ausgeschlossen werden, daß sie von D_2 stammen. Insbesondere die starken Banden des dreiatomigen Wasserstoffs sollten völlig frei von Linien des zweiatomigen Wasserstoffmoleküls sein (s. Abb. 4.10).

4.9.3 Laser-induzierter Ladungsaustausch

Für ein Ladungsaustauschmedium mit einer Ionisierungsenergie von $\approx 1,5 \text{ eV}$ wäre der Ladungsaustausch in die $(n=3)$ -Zustände von D_3 fast resonant, und die beobachtete D_3 -Emission wäre viel stärker. Da es aber keine geeigneten Atome oder Moleküle mit niedrigerem Ionisationspotential als Cs (3,9 eV) gibt, sind solche kleinen Ionisationspotentiale nur mit angeregten Zuständen zu verwirklichen.

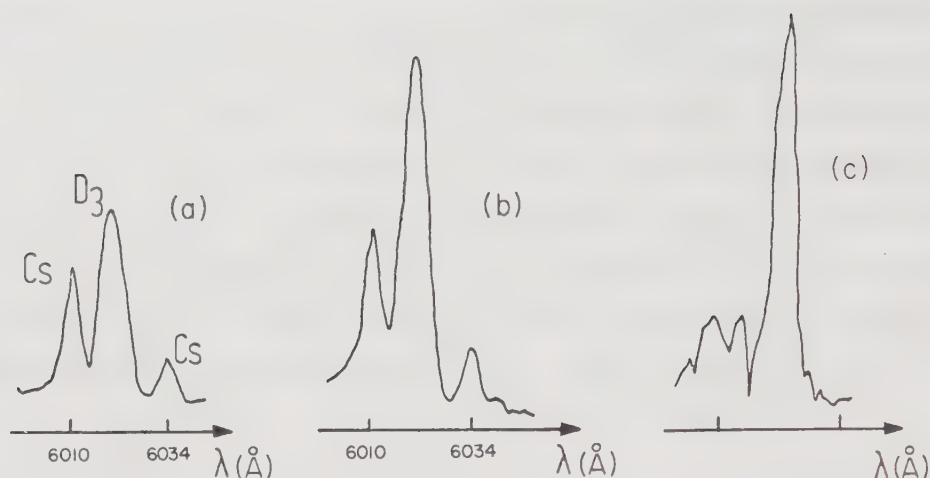


Abb. 4.28: Die Anregung des 6p-Niveaus von Cs erhöht den Wirkungsquerschnitt für die Bildung von D_3 in $(n=3)$ -Zuständen beim Ladungsaustausch mit D_3^+ . Abbildung a und b zeigt die D_3 -Emission bei 6020 $\text{\AA}$ mit zwei benachbarten Cs-Linien ohne bzw. mit Laseranregung. Die Laseranregung erhöht nur die D_3 -Fluoreszenz, wie am Lock-In-Signal bei zerhacktem Laserstrahl sichtbar ist (Abb. c).

In einer Reihe von Experimenten wurde deshalb der Cäsiumdampf in der Ladungsaustauschzelle mit einem Laserstrahl angeregt, der parallel zum Ionenstrahl (9 kV Beschleunigungsspannung) verlief. Der Farbstofflaser lief im Einmoden-Betrieb mit einer Leistung von etwa 100 mW bei 8521,1 $\text{\AA}$. An charakteristischen Stellen der Banden bei 5600 $\text{\AA}$, 7100 $\text{\AA}$ und 6025 $\text{\AA}$ wurde bei Lasereinstrahlung eine Erhöhung der D_3 -Emission um 100 - 200 % festgestellt, wie Abb. 4.28 zeigt.

Beim Durchstimmen des Lasers nahm die D_3 -Fluoreszenz genau dann zu, wenn die Laserfrequenz mit einer der beiden Hyperfeinstrukturlinien von Cs bei 8521,1 $\text{\AA}$ übereinstimmte. Die Breite dieser Resonanzen betrug 2 GHz. Qualitativ entsprach dies dem Absorptionssignal in einer externen Cs-Zelle.

Die Abhängigkeit des laserinduzierten Signals von der Laserleistung war im Bereich 10 - 80 mW linear (Cs-Druck: $2 \cdot 10^{-3}$ mbar). Bei Variation des Cs-Drucks in der Ladungsaustauschzelle von $7 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ mbar blieb die relative Erhöhung der D_3 -Fluoreszenz um 100 - 200 % konstant. Bei breitbandigem Laserbetrieb (Linienbreite 20 GHz) mit ca. 300 mW Laserleistung wurde ebenfalls eine Erhöhung der D_3 -Emission um 100 % festgestellt.

5. Schlußbemerkung

Viele Spektren elementarer Moleküle wurden erst in den letzten Jahren gefunden. Es stellt sich die Frage, warum sie erst so spät entdeckt worden sind. Als Herzberg 1979 das erste H_3 -Spektrum fand /5.1/, konnte er sich nur wundern, daß man über fünfzig Jahre lang Wasserstoffentladungen spektroskopisch untersucht hatte, ohne H_3 -Emission zu beobachten. Vielleicht wurde nie systematisch nach diesem Molekül gesucht, weil schon früh erkannt worden war, daß H_3 im Grundzustand instabil ist. Anders war es bei HeH^+ und H_3^+ . Beide Ionen wurden schon früh massenspektrometrisch nachgewiesen /5.2, 5.3/, aber erst Ende der siebziger Jahre gab es geeignete Infrarotlaser, mit denen dann die ersten Spektren dieser Ionen gefunden wurden /5.4, 5.5/.

Das Heliumhydrid-Molekül, dessen diskrete Spektren in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal beobachtet wurden, konnte bisher nicht in Gasentladungen identifiziert werden. Dieke und Mitarbeiter, die in jahrzehntelanger Arbeit über 100.000 Wasserstofflinien tabellierten, verwendeten zur Thermalisierung der angeregten Wasserstoffmoleküle auch Gasentladungen in einer Mischung aus Wasserstoff und

Helium /5.7/, ohne HeH-Emission festzustellen. Johns erwähnt, daß er nach der Entdeckung von ArH-Spektren vergeblich versucht habe, auch HeH in einer Entladung zu beobachten /5.6/. Anscheinend ist HeH dort nur in einer so kleinen Konzentration vorhanden, daß die HeH-Emission von He_2^- oder H_2 -Linien überdeckt wird. Letztere füllen den gesamten sichtbaren Spektralbereich lückenlos aus /5.7/.

Der entscheidende Schritt in der vorliegenden Arbeit war die massenselektive Herstellung eines HeH^+ -Strahls, der anschließend neutralisiert wurde. Im Fokus des Ionenstrahls lag die HeH^+ -Dichte zwar nur bei $10^7/\text{cm}^3$, aber die HeH-Emission konnte ohne jede Überlagerung mit Banden anderer Moleküle beobachtet werden.

Die Ionenstrahltechnik steht allerdings auch schon seit Jahrzehnten zur Verfügung. 1969 wurde bereits über die Neutralisation eines HeH^+ -Strahls berichtet /5.8/. Untersuchungen an neutralisierten molekularen Ionenstrahlen waren meistens nur kinematisch möglich, d.h. mit Teilchendetektoren wurden gestreute Teilchen bzw. Fragmente beobachtet. Diese Methode ist aufgrund der fast 100 %igen Nachweiswahrscheinlichkeit sehr empfindlich, aber es können nur metastabile und dissoziierende Molekülzustände nachgewiesen werden. Die Energieauflösung von etwa 0,1 eV in den Translationsenergiespektren der Fragmente erlaubt bestenfalls die Auflösung von Vibrationsstrukturen.

Angeregte Produkte einer Ladungsaustauschreaktion können durch ihre Lichtemission nachgewiesen werden. Bei einer Auflösung von 10^{-5} Å für sichtbares Licht ($\approx 1/300$ eV) beträgt die Nachweiswahrscheinlichkeit allerdings nur noch 10^{-5} . Der optische Nachweis wurde deshalb nur angewendet, um anhand bekannter starker Emissionslinien die Anregung der Reaktionsprodukte festzustellen, d.h. zur Untersuchung des Ladungsaustauschprozesses /5.9/.

Nach Wissen des Verfassers wurde erstmals in der vorliegenden Arbeit die Empfindlichkeit einer Ionenstrahlapparatur so erhöht, daß nach Neutralisation eines Ionenstrahls Emission bisher nicht bekannter Molekülbanden beobachtet werden konnte. Dies war nur durch Optimierung aller Komponenten möglich. Die Ionenquelle lieferte z.B. den tausendfachen Strom wie andere in der Literatur beschriebene /5.4, 5.10/. Mit dieser Apparatur konnten auch zum ersten Mal diskrete NeH-Spektren identifiziert und zahlreiche neue Banden des dreiatomigen Wasserstoffmoleküls entdeckt werden. Die hierbei verwendete Methode, um Moleküle massenselektiv herzustellen und ihre Spektren zu beobachten, sollte deshalb auf weitere Moleküle anwendbar sein. Sie eignet sich besonders zum Studium von Molekülen, deren Spektren in einer Gasentladung durch Emission anderer Moleküle überdeckt sind.

6. Literaturverzeichnis

- /1.1/ U. Fano, Phys. Rev. A2, 353 (1970)
- /1.2/ W.H. Wing, G.A. Ruff, W.E. Lamb, Jr., und
J.J. Spezeski, Phys. Rev. Lett. 36, 1488 (1976)
- /1.3/ D.E. Tolliver, G.A. Kyrala und W.H. Wing,
Phys. Rev. Lett. 43, 1719 (1979)
- /1.4/ T. Oka, Phys. Rev. Lett. 45, 531 (1980)
- /1.5/ G. Herzberg, J. Chem. Phys. 70, 4806 (1979)
- /1.6/ D.M. Bishop und L.M. Cheung, J. Molec. Spect.
75, 462 (1979)
- /1.7/ W.A. Chupka und M.E. Russell, J. Chem. Phys. 49,
5426 (1968)
- /1.8/ S.C. Goh und J.B. Swan, Phys. Rev. A24, 1624
(1981)
- /1.9/ J.R. Rydberg, Den Konglia Svenska Vetenskaps Akade-
miens Handlingar 23, 11 (1889), Kap. 15 und 16
- /1.10/ G. Herzberg, Faraday Discuss. Roy. Soc. Chem. 71,
165 (1981)
- /1.11/ W.H. Wing, in Laser Spectroscopy, Hrsg. J.L. Hall
und J.L. Carlsten (Springer, New York, 1977), S. 69

- /2.1/ L. Válya, "Atom and Ion Sources" (Wiley, London, 1977)
- /2.2/ H. Liebl und W.W. Harrison, Int. J. Mass Spect.
Ion. Phys. 22, 237 (1966)
- /2.3/ G.A. Kyrala, D.E. Tolliver und W.H. Wing, Int. J.
Mass Spect. Ion Phys. 33, 367 (1980)
- /2.4/ E.W. McDaniel, V. Cermak, A. Dalgarno, E.E. Ferguson
und L. Friedman, "Ion-Molecule Reactions" (Wiley-
Interscience, New York, 1970), S. 114
- /2.5/ E.S. Chambers, Phys. Rev. 133, A1202 (1964)
- /2.6/ J.E. Bayfield, Phys. Rev. 182, 115 (1969)
- /2.7/ L. Kay und B. Lightfoot, Nucl. Inst. Meth. 90, 289
(1970)
- /2.8/ G.S. Bakken und J.A. Jordan, Jr., Nucl. Inst. Meth.
90, 181 (1970)

- /2.9/ J.O. Stoner, Jr. und J.A. Leavitt, Appl. Phys. Lett. 18, 368 (1971)
- /2.10/ K.-E. Bergkvist, J. Opt. Soc. Am. 66, 837 (1976)
- /2.11/ N.A. Jelley, J.D. Silver und I.A. Armour, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 10, 2339 (1977)
- /3.1/ I. Amdur und E.A. Mason, J. Chem. Phys. 25, 630 (1956)
- /3.2/ E.A. Mason, J. Ross und P.N. Schatz, J. Chem. Phys. 25, 626 (1956)
- /3.3/ J.P. Toennies, W. Welz und G. Wolf, Chem. Phys. Lett. 44, 5 (1976)
- /3.4/ G. Theodorakopoulos, S.C. Farantos, R.J. Buenker und S.D. Peyerimhoff, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 17, 1453 (1984)
- /3.5/ H. Fujii, H. Nakamura und M. Mori, J. Phys. Soc. Jap. 29, 1030 (1970)
- /3.6/ I. Paidarová, J. Vojtík und R. Polák, Chem. Phys. 72, 119 (1982)
- /3.7/ W.H. Miller und H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 53, 1421 (1970)
- /3.8/ R.L. Vance und G.A. Gallup, J. Chem. Phys. 73, 894, (1980)
- /3.9/ G. Chambaud, B. Lévy und P. Pernot, Chem. Phys. 95, 299 (1985)
- /3.10/ M.J. Shaw, R.C. Bolden, R.S. Hemsworth und N.D. Twiddy, Chem. Phys. Lett. 8, 148 (1971)
- /3.11/ H. Hotop, E. Illenberger, H. Morgner und A. Niehaus, Chem. Phys. Lett. 10, 493 (1971)
- /3.12/ R.H. Neynaber und S.Y. Tang, J. Chem. Phys. 69, 4851, (1978)
- /3.13/ M.A.A. Clyne, P.B. Monkhouse und D.W. Setser, Chem. Phys. 28, 447 (1978)
- /3.14/ H.H. Michels und F.E. Harris, J. Chem. Phys. 39, 1464 (1963)
- /3.15/ C.A. Slocumb, W.H. Miller und H.F. Scafer III, J. Chem. Phys. 55, 926 (1971)
- /3.16/ V. Bondybey, P.K. Pearson und H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 57, 1123 (1972)

- /3.17/ R.L. Matcha und M.B. Milleur, J. Chem. Phys. 69, 3016 (1978)
- /3.18/ M. Berman, U. Kaldor, J. Shmulovich und S. Yatsiv, Chem. Phys. 63, 165 (1981)
- /3.19/ J.W.C. Johns, J. Molec. Spectrosc. 36, 488 (1970)
- /3.20/ J. Shmulovich und S. Yatsiv, Chem. Phys. Lett. 75, 319 (1980)
- /3.21/ F.V. Bunkin, V.I. Derzhiev, G.A. Mesyats, V.S. Skakun, V.F. Tarasenko, V.A. Yurovskii und S.I. Yakovlenko, Sov. J. Quantum Electron 14, 864 (1984)
- /3.22/ N. Sadeghi, T.D. Dreiling, H. Ben Kraiem, M. Touzeau und R. de Souza, 38th Internat. Meeting of the Society of Chemical Physics of France, "Photophysics and Photochemistry above 6 eV", Bombannes, Frankreich, 17.-21. Sept. 1984, Book of Abstracts, Seite 47
- /3.23/ T. Möller, M. Beland, J. Stapelfeldt und G. Zimmerer, 2. Europ. Conf. on Atomic and Molecular Physics, Amsterdam 1985, Book of Abstracts, Herausgeber: A.E. de Vries und M.J. van der Wiel (1985)
- /3.24/ T. Möller, M. Beland und G. Zimmerer, Phys. Rev. Lett. 55, 2145 (1985)
- /3.25/ C.R. Lishawa, J.W. Feldstein, T.N. Stewart und E.E. Muschlitz, Jr., J. Chem. Phys. 83, 133 (1985)
- /3.26/ I. Dabrowski und G. Herzberg, Transactions of the New York Academy of Sciences Ser. II, 38, 14 (1977)
- /3.27/ G.A. Kyrala, D.E. Tolliver und W.H. Wing, Int. J. Mass Spect. Ion Phys. 33, 367 (1980)
- /3.28/ W.A. Chupka und M.E. Russell, J. Chem. Phys. 49, 5426 (1968)
- /3.29/ F. Schneider, U. Havemann, L. Zülicke, V. Pacák, K. Birkinshaw und Z. Herman, Chem. Phys. Lett. 37, 323 (1976)
- /3.30/ D. de Bruijn, Dissertation, Universität Amsterdam (1983)
- /3.31/ T.A. Green, H.H. Michels, J.C. Browne und M.M. Madsen, J. Chem. Phys. 61, 5186 (1974)
- /3.32/ T.A. Green, H.H. Michels und J.C. Browne, J. Chem. Phys. 64, 3951 (1976)
- /3.33/ T. A. Green, H.H. Michels und J.C. Browne, J. Chem. Phys. 69, 101 (1978)

- /3.34/ T.G. Winter, M.D. Duncan und N.F. Lane, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 10, 285 (1977)
- /3.35/ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I., Spectra of Diatomic Molecules, 2nd ed. (Van Nostrand, New York, 1950)
- /3.36/ P. Bernath und T. Amano, Phys. Rev. Lett. 48, 20 (1982)
- /3.37/ W. Kolos und J.M. Peek, Chem. Phys. 12, 381 (1976)
- /3.38/ J.W.C. Johns und D.W. Leppard, J. Molec. Spect. 55, 374 (1975)
- /3.39/ J. Gray und R.H. Tomlinson, Chem. Phys. Lett. 4, 251 (1969)
- /3.40/ M.J. Gaillard, A.G. de Pinho, J.C. Poizat, J. Remillieux und R. Saoudi, Phys. Rev. A 28, 1267 (1983)
- /4.1/ E. Gehrcke und E. Lau, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. 24, 453 (1922)
- /4.2/ F. Horton und A.C. Davies, Philos.Mag. 46, 872 (1923)
- /4.3/ H.D. Smyth und C.J.Bracefield, Proc.Natl.Acad.Sci. USA 12, 443 (1926)
- /4.4/ G. Herzberg, Ann.Phys. (Leipzig) 84, 565 (1927)
- /4.5/ F. London, Z. Elektrochem. 35, 552 (1929)
- /4.6/ G. Herzberg, J.Chem.Phys. 70, 4806 (1979)
- /4.7/ I. Dabrowski und G. Herzberg, Can.J.Phys. 58, 1238 (1980)
- /4.8/ G. Herzberg und J.K.G. Watson, Can.J.Phys. 58, 1250 (1980)
- /4.9/ G. Herzberg, H. Lew, J.J. Sloan und J.K.G. Watson, Can.J.Phys. 59, 428 (1981)
- /4.10/ G. Herzberg, J.T. Hougen und J.K.G. Watson, Can.J.Phys. 60, 1261 (1982)
- /4.11/ H. Figger, H. Moller, W. Schrepp und H. Walther, Chem.Phys.Lett. 90, 90 (1982)
- /4.12/ W. Schrepp, H. Figger und H. Walther, Laser Appl. July 84, S. 77

- /4.13/ W. Schrepp, private Mitteilung
- /4.14/ H. Figger, M.N. Dixit, R. Maier, W. Schrepp,
H. Walther, I.R. Peterkin und J.K.G. Watson,
Phys.Rev.Lett. 52, 906 (1984)
- /4.15/ H. Eyring und M. Polanyi, Naturwiss. 18, 914 (1930)
- /4.16/ H. Eyring und M. Polanyi, Z. Phys. Chem. B12, 279 (1931)
- /4.17/ H. Eyring, J.Am.Chem.Soc. 53, 2537 (1931)
- /4.18/ A.S. Coolidge und H.M. James, J.Chem.Phys. 2, 811 (1934)
- /4.19/ J.O. Hirschfelder, H. Eyring und N. Rosen, J.Chem.Phys.
4, 121 (1936)
- /4.20/ B. Liu, J.Chem.Phys. 58, 1925 (1973)
- /4.21/ B. Liu und P. Siegbahn, J.Chem.Phys. 68, 2457 (1978)
- /4.22/ D.G. Truhlar und C.J. Horowitz, J.Chem.Phys. 68,
2466 (1978)
- /4.23/ E.E. Marinero, C.T. Rettner und R.N. Zare, J.Chem.Phys.
80, 4142 (1984)
- /4.24/ D.P. Gerrity und J.J. Valentini, J.Chem.Phys. 81,
1298 (1984)
- /4.25/ D.P. Gerrity und J.J. Valentini, J.Chem.Phys. 82,
1323 (1985)
- /4.26/ D.G. Truhlar und R.E. Wyatt, Ann.Rev.Phys.Chem.
27, 1 (1976)
- /4.27/ D.G. Truhlar und R.E. Wyatt, Adv.Chem.Phys. 36,
141 (1977)
- /4.28/ A.B. Raksit, R.F. Porter, W.P. Garver und J.J. Leventhal,
Phys.Rev.Lett. 55, 378 (1985)
- /4.29/ H.R. Mayne, R.A. Poirier und J.C. Polanyi,
J.Chem.Phys. 80, 4025 (1984)
- /4.30/ V. Engel, Z.Bacic, R. Schinke und M. Shapiro,
J.Chem.Phys. 82, 4844 (1985)
- /4.31/ E. Frenkel, Z.Naturforsch. 25a, 1265 (1970)

- /4.32/ K.C. Kulander und M.F. Guest, J.Phys. B: Atom. Molec.Phys. 12, L501 (1979)
- /4.33/ H.F. King und K. Morokuma, J.Chem.Phys. 71, 3213 (1979)
- /4.34/ M. Jungen, J.Chem.Phys. 71, 3540 (1979)
- /4.35/ R.L. Martin, J.Chem.Phys. 71, 3541 (1979)
- /4.36/ S. Raynor und D.R. Herschbach, J.Phys.Chem. 86, 3592 (1982)
- /4.37/ F.-M. Devienne, C.R. Acad.Sc.Paris 267, 1279 (1968)
- /4.38/ F.-M. Devienne, C.R. Acad.Sc.Paris 268, 1303 (1969)
- /4.39/ F.-M. Devienne, 6th ICPEAC, Abstracts of Papers p. 789 (1969)
- /4.40/ C.F. Barnett, J.A. Ray und A. Russek, Phys.Rev. A5, 2110 (1972)
- /4.41/ M.J. Gaillard, A.G. de Pinho, J.C. Poizat, J. Remillieux und R. Saoudi, Phys.Rev. A 28, 1267 (1983)
- /4.42/ T. Nagasaki, H. Doi, K. Wada, K. Higashi und F. Fukuzawa, Phys.Lett. 38 A, 381 (1972)
- /4.43/ M. Vogler und B. Meierjohann, J.Chem.Phys. 69 2450 (1978)
- /4.44/ M. Vogler, Phys.Rev. A 19, 1 (1979)
- /4.45/ J.K.G. Watson, Phys.Rev. A 22, 2279 (1980)
- /4.46/ G.I. Gellene und R.F. Porter, J.Chem.Phys. 79, 5975 (1983)
- /4.47/ S.-J. Jeon, A.B. Raksit, G.I. Gellene und R.F. Porter, J.Chem.Phys. 82, 4916 (1985)
- /4.48/ J.F. Garvey und A. Kuppermann, Chem.Phys.Lett. 107 491 (1984)
- /4.49/ E. Herbst und W. Klemperer, Astrophys. J. 185, 505 (1973)
- /4.50/ T. Oka, in: Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry, Hrsg. T.A. Miller und V.E. Bondybey, (North Holland, Amsterdam, 1983), S. 73

- /4.51/ W.D. Watson, Rev.Mod.Phys. 48, 513 (1976)
- /4.52/ T.G. Phillips, G.A. Blake, J. Keene, R.C. Woods
und E. Churchwell, Astrophys.J. 294, L 45 (1985)
- /4.53/ E.E. Salpeter und R.C. Malone, Astrophys. J. 167,
27 (1971)
- /4.54/ C.J. Pritchett und C.J. Grillmair, Pub.Astr.Soc.Pac.
96, 349 (1984)
- /4.55/ G.D. Carney und R.N. Porter, J.Chem.Phys. 65,
3547 (1976)
- /4.56/ V.G. Anicich und J.H. Futrell, Int.J.Mass.Spect.
Ion. Proc. 55, 189 (1984)
- /4.57/ J.J. Leventhal und L. Friedman, J.Chem.Phys. 50,
2928 (1969)
- /4.58/ C.R. Blakley, M.L. Vestal und J.H. Futrell,
J.Chem.Phys. 66, 2392 (1977)
- /4.59/ T. Amano und J.K.G. Watson, J.Chem.Phys. 81,
2869 (1984)
- /4.60/ G. Herzberg, Molecular spectra and molecular
structure, Vol. III: Electronic spectra of poly-
atomic molecules (Van Nostrand, New York, 1966)
- /4.61/ G.D. Carney, J.Chem.Phys. 74, 3076 (1981)
- /4.62/ G.D. Carney und R.N. Porter, Chem.Phys.Lett.
50, 327 (1977)
- /4.63/ H.J. Andrä, in: Progress in Atomic Spectroscopy
Part B, Hrsg. W. Hanle und H. Kleinpoppen (Plenum,
New York, 1978)
- /4.64/ H. Liebl, private Mitteilung
- /4.65/ S.L. Kaufmann, Opt.Comm. 17, 309 (1976)
- /4.66/ J.J. Snyder und J.L. Hall, in: Laser Spectroscopy,
Proc. of the Second Int. Conf. (Springer, Berlin,
1975), S. 6

- /4.67/ P.R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences (McGraw-Hill, New York, 1969)
- /4.68/ H. Rademacher und F. Reiche, Z.Phys. 41, 453 (1927)
- /4.69/ J.K.G. Watson, private Mitteilung
- /4.70/ D. Rapp und W.E. Francis, J.Chem.Phys. 37, 2631 (1962)
- /4.71/ H.S.W. Massey, Rept. Progr. Phys. 12, 248 (1949)
- /4.72/ F.M. Meyer und L.W. Anderson, Phys.Lett. 54A, 333 (1975)

- /5.1/ G. Herzberg, J.Chem.Phys. 70, 4806 (1979)
- /5.2/ T.R. Hogness und E.G. Lunn, Phys.Rev. 26, 44 (1925)
- /5.3/ J.J. Thomson, Phil.Mag. 24, 209 (1912)
- /5.4/ D.E. Tolliver, G.A. Kyrala, und W.H. Wing, Phys.Rev.Lett. 43, 1719 (1979)
- /5.5/ T. Oka, Phys.Rev.Lett. 45, 531 (1980)
- /5.6/ J.W.C. Johns, J.Molec.Spectrosc. 36, 488 (1970)
- /5.7/ G.H. Dieke, J.Molec.Spectrosc. 2, 494 (1958)
- /5.8/ J. Gray und R.H. Tomlinson, Chem.Phys.Lett.4, 251 (1969)
- /5.9/ J.J. Leventhal, in Gas Phase Ion Chemistry, Vol. 3, Hrsg. M.T. Bowers (Acad.Press, Orlando, 1984)
- /5.10/ A. Carrington und T.P. Softley, in: Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry, Hrsg. T.A. Miller und V.E. Bondybey (North Holland, Amsterdam, 1983) S. 49

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Professor Dr. H. Walther für sein Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung;

Herrn Dr. H. Figger für die Betreuung;

Herrn Dr. Y. Fukuda (Universität Kyoto, Japan) für die engagierte Mitarbeit am Experiment während seines Gastaufenthaltes am MPQ;

Herrn P. Graßhoff für die Simulationsrechnungen zur 7100 Å-Bande von D_3 und für viele anregende Gespräche;

Herrn Dr. W. Schrepp und Herrn Dr. T. Trickl für intensive Diskussionen;

Herrn Professor Dr. G. Herzberg für sein stetes Interesse an diesem Experiment und mehrere anregende Diskussionen;

Herrn Dr. H. Liebl für die erfahrenen Ratschläge hinsichtlich der Ionenquelle und der Ionenoptik;

Herr H. Käsbauser für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und die Lösung zahlreicher technischer Probleme;

den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für die rasche und gute Arbeit;

Frau J. Pfister für das sorgfältige Anfertigen der Zeichnungen und

Frau E. Kraus, die das Manuskript in kürzester Zeit in diese ordentliche Form brachte.

Lebenslauf

Name	Wolfgang Ketterle
Geburtsdatum	21.10.1957
Geburtsort	Heidelberg
Familienstand	verheiratet mit Gabriele Ketterle, geb. Sauer
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Manfred Ketterle und Gertrud Ketterle, geb. Mrosek

Ausbildung

1964 - 1967	Volksschule in Eppelheim/Baden und Heidelberg
1967 - 1976	Neusprachliches Gymnasium in Heidelberg
1976 - 1982	Studium der Physik an der Ruprecht- Karls-Universität Heidelberg und an der Technischen Universität München
1982	Abschluß der theoretischen Diplom- arbeit über Spinrelaxation in un- geordneten Systemen
seit 1982	Promotion am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching.

